

SÉRIE E
N° D'ORDRE : 86

N° D'ENREGISTREMENT
du CNRS - AO 2722

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

jean JUILLARD

Licencié ès-Sciences

Ingénieur Chimiste E.N.S.C.C.

Docteur-Ingénieur

PREMIÈRE THÈSE

ETUDE DE LA DISSOCIATION DES ACIDES EN SOLVANTS
ORGANIQUE ET HYDROORGANIQUE

(Methanol— Dimethylformamide—Melange eau—methanol)

SECONDE THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 SEP. 1968 1968, devant la Commission d'Examen

Président : M^{lle} DONDON

Membres du Jury :

M. VIALARD

M. BATHIER

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546617_0020

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

jean JUILLARD

Licencié ès-Sciences

Ingénieur Chimiste E.N.S.C.C.

Docteur-Ingénieur

PREMIÈRE THÈSE

ETUDE DE LA DISSOCIATION DES ACIDES EN SOLVANTS
ORGANIQUES ET HYDROORGANIQUES

(Methanol— Dimethylformamide—Melange eau—methanol)

SECONDE THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 SEP. 1968, devant la Commission d'Examen

Président : M.^{lle} DONDON

Membres du Jury :

M. VIALARD

M. BATHIER



UNIVERSITE DE CLERMONT

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. SAUREL Jean
1er Assesseur : M. KOLHMULLER Robert

PROFESSEURS

M.	RALBAUD René	Chimie	T
M.	BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle	T
M.	ROQUES Maurice	Géologie	T
M.	LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M.	LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M.	RAOULT Gaston	Physique	T
M.	CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M.	DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	TP
M.	AVAN. Louis	Physique Expérimentale	T
Mme	HENNEQUIN Françoise	Mathématiques	T
Mlle	BERTHET Ginette	Physique	TP
M.	LOISEAU Jean	Botanique	T
M.	COLBE René	Physique	TP
M.	de PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme	AVAN Madeleine	Physique	TP
Mlle	DONDON Marie-Louise	Chimie physique	TP
M.	DELOST Paul	Physiologie Animale	TP
M.	SAUREL Jean	Physique	TP
M.	VIALARD André	Chimie	TP
M.	KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M.	GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M.	COLBE Jean	Physique Générale	T
M.	HENNEQUIN Paul-Louis	Mathématiques Appliquées	T
M.	L'HERITIER	Génétique	T

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.	BAILLAUD Lucien	Botanique
M.	VESSIERE Roger	Chimie
M.	BATHIER Marcel	Physique
Mlle	UCHER Suzanne	Chimie
M.	FALGAS Maurice	Mathématiques
M.	ROCHE Jean-Etienne	Physique
M.	MARTINET Pierre	Chimie
M.	MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M.	CAPESTAN Michel	Chimie
M.	LENOIR Marcel	Mathématiques
M.	THOMAS Jean	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.	BERNARD Maurice	Physique
M.	ISABELLE Didier	Physique
M.	CAUBERE Paul	Chimie
M.	SOULAGE René	Géophysique Générale
M.	DUFAURE Jean-Paul	Biologie Animale
M.	COURDURoux Jean-Claude	Zoologie
M.	ARIBAUD François	Mathématiques
M.	GRAIN Jean	Zoologie
M.	JEAN Claude	Physiologie Animale

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M.	CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M.	BADRIKIAN Albert	Mathématiques
Mme	BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques
M.	BOILLAT Guy	Mathématiques
M.	LE THANH Phong	Mathématiques

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

Ce travail a été effectué sous la direction de Mademoiselle DONDON, Professeur à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, qui a bien voulu m'accueillir au laboratoire de Chimie Générale.

Durant ces années de recherche , elle a toujours fait preuve d'une grande sollicitude à mon égard, m'apportant une aide constante dans la solution des problèmes matériels et scientifiques, qui se sont posés au cours de cette étude. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Monsieur le Professeur BATHIER a eu l'obligeance de me proposer le sujet de ma thèse complémentaire, je l'en remercie très vivement. Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur VIALARD qui a accepté de participer au jury sanctionnant ces thèses.

Le Centre National de la Recherche Scientifique en m'acceptant parmi ses chercheurs m'a permis de mener à bien ce travail.

Monsieur le Professeur BYE , mon parrain de recherche a toujours été très bienveillant à mon égard; ses encouragements et ses conseils m'ont été fort utiles; qu'il soit persuadé de ma reconnaissance.

Qu'il me soit aussi permis de remercier pour leurs contributions ou leurs suggestions concernant certains aspects de ce travail mes camarades des laboratoires de Chimie Générale, de Chimie Physique I et II , de Chimie Organique III et d'Electronique ainsi que mes camarades des "Journées d'Etudes d'Electrochimie"

1	table des symboles et notations
5	introduction
9	<u>Ch.I - Théorie</u>
11	1- potentiels chimiques, électrochimiques , réels
14	2- équilibres entre plusieurs phases
18	3- équilibres électrochimiques entre phases
20	4- cellules galvaniques avec transport comportant une électrode de verre et une électrode de référence
34	5- cinétique des échanges à l'électrode de verre
36	6- dissociation et association des acides
42	7- activité des espèces en solution
46	définition des échelles de pH
47	activité des non électrolytes
51	table des données et résultats expérimentaux
53	<u>Ch.II - Equilibre de dissociation et d'association des acides en solution : étude expérimentale et discussion</u>
57	1- homoconjugaison dans l'acétone , l'acétonitrile et le diméthylformamide
72	2- etude pratique de cellules galvaniques dans les mélan- ges eau-méthanol , le méthanol et le diméthylformamide.
	a- cinétique de l'électrode de verre
88	b- stabilité , reproductibilité des indications
91	c- tension de diffusion
99	d- vérification du fonctionnement de la cellule
109	3- echelle de pH dans le diméthylformamide
115	4- dissociation des acides dans
	a- les mélanges eau-méthanol
124	b- le méthanol
129	c- le diméthylformamide
135	5- constantes d'homoconjugaison dans le diméthylformamide

138	<u>Ch.III - Dissociation et milieu solvant</u>
139	1- mélanges eau-méthanol
	a- considérations générales
142	b- interprétations à l'aide d'un nombre de solvatation
146	c- calcul électrostatique de l'enthalpie libre de solvatation.
159	2- méthanol
168	3- diméthylformamide
171	<u>Ch. IV - Potentiels chimiques et réels normaux des acides et des anions</u>
173	a- solvants eau-méthanol
189	b- méthanol
194	<u>Ch.V - Partie expérimentale</u>
195	1- solvants
198	2- produits
201	3- mesures
	potentiométriques
203	spectrophotométriques
205	<u>Conclusions</u>
209	Bibliographie

Principaux symboles et notations utilisés dans ce travail

$\alpha, \beta, \gamma \dots$	phases diverses (exposant en haut à gauche)
$i, j, k \dots$	espèces chimiques ou électrochimiques (exposant en bas à droite).
ξ^α	propriété ξ de la phase α .
ξ_i^α	propriété ξ de l'espèce i dans la phase α .
$\Delta \xi_i^\alpha$	variation de ξ_i lors du passage de la phase α à la phase β . $\Delta \xi_i^\alpha = \xi_i^\beta - \xi_i^\alpha$ ou plus simplement $\Delta \xi$.
$\delta \xi_{ij}^\alpha$	différence entre les propriétés ξ de deux espèces i et j dans la même phase α , plus simplement $\delta \xi$
ξ_i°	propriété ξ de l'espèce i dans l'état normal.
ξ_i°	propriété ξ de l'espèce i dans un quelconque état de référence.
ϕ^α	potentiel électrique intérieur de la phase α .
ψ^α	potentiel électrique extérieur de la phase α .
$(\phi^\alpha - \phi^\beta)$	tension de Galvani entre les phases α et β ; souvent notée ϕ
$(\psi^\alpha - \psi^\beta)$	tension de Volta entre les phases α et β .
χ^α	tension électrique de surface de la phase α .
$\mathcal{U}$	tension électrique d'une cellule galvanique.
$\mathcal{U}_{\text{rév}}$	tension électrique réversible de cette cellule.
$\mathcal{E}$	force électromotrice (tension chimique réversible) de cette cellule $\mathcal{E} = - \mathcal{U}_{\text{rev}}$

$\phi_{X,Y}^{\ominus}$	potentiel normal d'une électrode X, Y (Echelle des tensions dite européenne - définition de la commission de nomenclature du CITCE (2)).
$\tilde{G}$	enthalpie libre électrochimique
G	enthalpie libre chimique
$\tilde{\mu}_i$	potentiel électrochimique de l'espèce i = enthalpie libre électrochimique molaire partielle de l'espèce i .
μ_i	potentiel chimique de l'espèce i = enthalpie libre chimique molaire partielle de l'espèce i .
α_i	potentiel réel de l'espèce i .
Z_i	nombre de charge de l'espèce i affecté de son signe.
F	le Faraday = 96.493 Coulombs
R	constante des gaz parfaits. = 8,314 joule deg ⁻¹ mole ⁻¹ .
N	nombre d'Avogadro . = 6,023 x 10 ²³ mole ⁻¹
T	température absolue
k	coefficient introduit pour des raisons pratiques $k = 2,303 R T$
h	constante de Boltzmann = 1,380 x 10 ⁻¹⁶ erg deg ⁻¹
α_{S_x}	solubilité de l'électrolyte x dans la phase α .
α_{K_x}	produit de solubilité de l'électrolyte x dans la phase α .
q_x	coefficient moyen de partage d'un électrolyte x entre deux phases non miscibles.
C_i	concentration de l'espèce i (échelle non précisée).
Γ_i	coefficient d'activité de l'espèce i (échelle non précisée.)
n_i	nombre d'espèces élémentaires i (ions ou molécules) dans l'unité de volume.

Γ_x	coefficient d'activité moyen d'un électrolyte x .
a_i, A_i	activité de l'espèce i .
c_i, m_i, X_i	respectivement molarité, molalité et fraction molaire de l'espèce i .
c_i^*, m_i^*, X_i^*	concentration analytique en l'espèce i .
y_i, γ_i, f_i	coefficients d'activité molaire, molal et rationnel (relatif aux fractions molaires) de l'espèce i .
u_i	mobilité de l'espèce i dans le champ électrique.
$\tilde{u}_i$	mobilité de l'espèce i dans le champ électrochimique.
t_i	nombre de transport de l'espèce électrochimique i
t_i^r	nombre de transport réduit de l'espèce i ; $t_i^r = \frac{t_i}{z_i}$
ϑ_+, ϑ_-	nombre d'ions de charge z_+ ou de charge z_- dans une molécule d'électrolyte ⁺ ionophore.
ϑ	nombre total d'ions dans une molécule d'électrolyte ionophore $\vartheta = \vartheta_+ + \vartheta_-$
κ	conductivité (ou conductance spécifique) d'une solution.
Λ	conductivité équivalente d'un électrolyte.
Λ_o	conductivité équivalente limite de cet électrolyte.
λ_{oi}	conductivité équivalente limite de l'ion i .
λ	longueur d'onde.
D_λ	densité optique pour la longueur d'onde λ .
ϵ_α	permittivité statique relative (constante diélectrique) de la phase α .

α_η	viscosité de la phase α .
α_d	densité de la phase α .
A, β	constantes de l'équation de Debye - Hückel.
$\overset{\circ}{a}$	paramètre ionique (rayon minimum d'approche d'un ion) .
$m^y_i, m^{\gamma}_i, m^f_i$	facteurs de milieu (dits aussi facteurs d'activité dégénérés, coefficients de distribution ou coefficients de solvatation) molaire, molal et rationnel de l'espèce i .
I	force ionique d'une solution.

Notre travail se propose d'apporter une contribution à l'étude de l'ionisation des acides en solution. Ces acides, au sens de Brönsted, sont des électrolytes faibles parfois dénommés électrolytes ionogènes, terme qui nous semble plus propre à définir leur comportement.

Leur réaction, dite globalement d'ionisation, comporte un stade de formation d'une paire d'ions (1) et un stade de dissociation de cette paire d'ions (2) :



Dans certains milieux, et particulièrement dans l'eau, il est possible de considérer que la concentration des paires d'ions est totalement négligeable devant celle des ions, dans d'autres non. La première hypothèse, que nous étayerons de quelques justifications, a été retenue presque exclusivement; nous sommes cependant conscients du fait qu'il ne s'agit parfois, et nous le soulignerons à l'occasion, que d'une première approximation pour l'étude des équilibres en présence dans le solvant considéré.

Parmi les diverses fonctions thermodynamiques afférentes à cette réaction en solution : G, H et S par exemple, nous

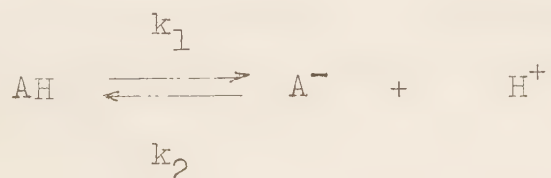
nous préoccuperons surtout du potentiel thermodynamique de Gibbs, G que nous dénommerons enthalpie libre selon l'usage courant. Si K est la constante d'ionisation de l'acide, à l'équilibre :

$$\Delta G_{\text{ion}} = \Delta G_{\text{ion}}^{\circ} + R T \log K$$

L'évolution de K et de ΔG peut être étudiée, entre autre, sous l'influence de trois paramètres : la pression, la température et la nature du milieu solvant. Nous nous sommes bornés à agir sur le troisième. Une étude de la variation de l'ionisation avec la température aurait permis de parvenir aux enthalpies et aux entropies de réaction. Des déterminations sérieuses en la matière auraient nécessité, sur la mesure des constantes d'ionisation, une précision bien supérieure à celle que nous permettaient d'espérer les techniques mises en oeuvre.

Toutes les mesures ont donc été effectuées à vingt cinq degrés, avec des méthodes de précision moyenne. Pour donner à cette étude une plus grande généralité, nous nous sommes attaché à obtenir les constantes de dissociation de nombreux acides, de nature et de structure aussi différentes que possible, dans des milieux suffisamment divers : l'eau, le méthanol, solvant présentant encore un caractère important d'accepteur et de donneur de protons, le diméthylformamide dénommé à tort "aprotique" où les échanges de protons sont, certes, faibles mais non négligeables, et les solvants mixtes eau-méthanol, mélanges permettant une variation continue des propriétés du milieu.

D'un point de vue cinétique, la constante d'ionisation K est le quotient d'une constante de "dissociation" k_1 et d'une constante de recombinaison k_2 .



Rien ne permet a priori de postuler une évolution parallèle de ces deux constantes lors d'un changement de milieu. La détermination de ces constantes est actuellement possible soit par des techniques électrochimiques rapides, soit par des méthodes relevant de la résonance magnétique nucléaire. Nous n'avons malheureusement pour l'heure effectué aucune mesure en ce domaine et les résultats donnés par les quelques auteurs préoccupés de cette question concernent l'ionisation des acides dans l'eau.

L'importance de la dissociation d'un acide donné dans un milieu quelconque dépend essentiellement de la solvatation de la molécule d'acide et de celle des ions formés. Par solvatation nous entendons ici l'ensemble des interactions énergétiques entre solvant et soluté quelle que soit la nature de ces interactions: électrostatiques, force de dispersion, formation de complexes, solvatation chimique ou physique.

Nous avons donc essayé soit de mesurer, soit de calculer l'enthalpie libre de solvatation des espèces en solution, ou du moins sa variation lors d'un changement de milieu. Ces mesures sont limitées à quelques acides dans les mélanges eau-méthanol ; jointes à des résultats antérieurs ou simultanés provenant d'autres laboratoires pour le méthanol ou le diméthylformamide, elles nous ont permis de faire la part de la variation de potentiel chimique ou électrochimique de chacun des constituants de l'équilibre dans la variation de l'enthalpie libre de dissociation lors d'un changement de milieu.

En dehors de la description technique des méthodes expérimentales utilisées, renvoyée à la fin du texte, cet exposé comportera quatre chapitres distincts.

La première partie constitue un développement théorique justifiant les mesures effectuées et les conclusions que nous pouvons en tirer par la suite.

Puis, nous décrivons les déterminations de constantes d'ionisation effectuées en justifiant de la méthode utilisée. Nous discutons ensuite ces résultats ainsi que ceux que nous avons obtenus en collaboration avec Noëlle GUEGUEN, résultats rapportés dans sa thèse de troisième cycle, à la lumière des théories classiques de l'effet de milieu sur la dissociation des acides faibles.

Enfin dans un dernier chapitre nous étudions la variation avec le milieu des potentiels chimiques et des potentiels réels des ions ou des molécules participant à la réaction de dissociation, apportant ainsi, nous l'espérons, une vue un peu neuve dans l'étude de l'évolution de cette réaction avec le solvant.

Chapitre I - Théorie.

Nous groupons dans ce chapitre l'ensemble des définitions et des relations utilisées dans la suite de ce travail. Nous y joignons quelques développements théoriques destinés à justifier soit des méthodes expérimentales et des hypothèses de travail retenues, soit des conclusions auxquelles nos résultats peuvent conduire.

Cet exposé ne prétend pas à une totale originalité, il vise seulement le plus souvent à donner une présentation unifiée, en utilisant la nomenclature préconisée par le CITCE, de réalités déjà perçues par certains auteurs.

Nous insistons en particulier sur la notion de potentiel électrochimique des ions et la notion de champ électrochimique qui en découle. La prise en considération du champ électrochimique plutôt que celles simultanées du champ électrique et d'un gradient de concentration nous semble plus simple et plus propice en particulier à l'étude des phénomènes de diffusion et de transport ; nous en donnons une application au calcul de la tension de diffusion à la jonction de deux solutions d'électrolytes dans des milieux différents.

Utilisant presque exclusivement dans la partie expérimentale de ce travail des cellules galvaniques comportant une électrode de verre, nous faisons ici une large place à l'examen des théories proposées pour rendre compte des propriétés de cette électrode et particulièrement à celle d'EISENMAN ; cette dernière théorie est appliquée au cas où les solvants sont différents de part et d'autre de la membrane. La cinétique de réponse de l'électrode de verre est fort mal connue ; nous donnons un aperçu de la seule théorie proposée : celle de RECHNITZ.

Enfin nous établissons les équations nécessaires au calcul des constantes d'équilibres étudiées à partir des concentrations en espèces introduites et de la mesure du pH, équations classiques mais dont nous ferons par la suite un usage extensif.

1 - Potentiel chimique, potentiel électrochimique, potentiel réel des espèces en solution.

Le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_i$ du constituant i d'une phase est la dérivée partielle, par rapport au nombre de molécules de ce constituant dans cette phase, de l'enthalpie libre électrochimique englobant toutes les charges agissantes :

$${}^{\alpha}\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Le potentiel chimique μ_i est défini par la formule :

$${}^{\alpha}\mu_i = {}^{\alpha}\tilde{\mu}_i - z_i F {}^{\alpha}\varphi$$

où ${}^{\alpha}\varphi$ est le potentiel électrique intérieur de la phase α , z_i le nombre de charges de la particule considérée, F le Faraday. On a :

$${}^{\alpha}\varphi = {}^{\alpha}\psi + {}^{\alpha}\chi$$

si ${}^{\alpha}\psi$ est le potentiel électrique extérieur et ${}^{\alpha}\chi$ la tension électrique de surface. D'où :

$${}^{\alpha}\tilde{\mu}_i = {}^{\alpha}\mu_i + z_i F ({}^{\alpha}\psi + {}^{\alpha}\chi)$$

Seules les différences de potentiels électriques extérieurs (potentiels de Volta) sont mesurables, les différences de potentiels électriques intérieurs (potentiels de Galvani) ne peuvent être que calculées (par l'électrostatique par exemple).

LANGÉ a défini le potentiel réel de l'espèce électrochimique i par la formule :

$$\alpha_i = \mu_i + z_i F \chi = \tilde{\mu}_i - z_i F \psi$$

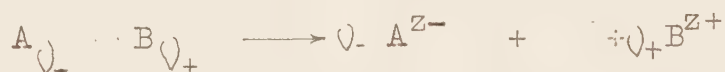
Aux potentiels chimiques μ_i et réels α_i peuvent être associés des potentiels normaux $\mu_i^\ominus$ et $\alpha_i^\ominus$, potentiels de la particule considérée dans un état fictif idéal dans lequel, la concentration de l'espèce considérée étant unité, les ions se trouvent dépourvus d'énergie cinétique de translation et à des distances suffisantes les uns des autres pour que les forces interioniques puissent être négligées (1). Nous écrirons :

$$\mu_i^\ominus = \mu_i^\oplus + R T \log a_i \quad \text{et} \quad \alpha_i = \alpha_i^\ominus + R T \log a_i^*$$

Dans une même solution :

$$\log \frac{a_i^*}{a_i} = \frac{z_i F}{R T} (\chi - \chi^\ominus)$$

$\chi^\ominus$ étant la tension de surface de l'état fictif défini plus haut, où toutes les activités sont égales à 1. Pour un électrolyte $A \text{ } ^\ominus - \text{ } B \text{ } ^\oplus +$, se dissociant totalement selon la relation :



on peut montrer que dans une phase donnée :

$$(a_A^*)^\ominus - \cdot (a_B^*)^\oplus + = (a_A)^\ominus - \cdot (a_B)^\oplus +$$

Tant les potentiels normaux que les coefficients d'activité dépendent de la nature du potentiel envisagé et de la grandeur choisie pour exprimer les concentrations.

Ainsi pour les potentiels chimiques nous écrivons :

$$\mu_i = \overset{\ominus}{\mu}_i + k \log a_i \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_i = \overset{\ominus}{\mu}_{i,c} + k \log c_i \cdot \gamma_i \quad (1) \\ \mu_i = \overset{\ominus}{\mu}_{i,m} + k \log m_i \cdot \gamma_i \quad (2) \\ \mu_i = \overset{\ominus}{\mu}_{i,x} + k \log x_i \cdot f_i \quad (3) \end{array} \right.$$

c_i étant la molarité, m_i la molalité, x_i la fraction molaire de l'ion i , γ_i , γ_i et f_i les coefficients d'activité respectifs. Nous avons d'autre part posé :

$$k = 2,303 R T$$

Il semble important d'insister sur le fait que les potentiels chimiques normaux définis par les équations 1, 2, 3 sont distincts les uns des autres mais que les potentiels chimiques ne le sont pas. La connaissance de certaines propriétés du milieu : masse volumique de la phase, volume molaire partiel et masse molaire des constituants permet d'établir entre les potentiels normaux et les coefficients d'activité définis dans les différentes échelles certaines relations permettant de passer d'une échelle à l'autre.

Le pH d'une phase quelconque est défini à partir de l'activité de l'ion H^+ dans cette phase :

$$pH = -\log a_H + \quad \text{soit : } pH = \frac{\overset{\ominus}{\mu}_{H^+} - \mu_{H^+}}{k}$$

La définition d'une échelle de pH dans un milieu quelconque impose donc de préciser l'échelle de concentration à laquelle est liée l'activité a . La tendance actuelle est de choisir l'échelle molale (les concentrations sont exprimées en moles de soluté par kilogramme de solvant), c'est celle que nous utiliserons le plus souvent, cela pour des raisons de commodité expérimentale plutôt que pour des raisons théoriques.

2 - Equilibres entre plusieurs phases non chargées :

Soit deux phases en contact α et β . Supposons qu'une petite quantité dn_i de l'espèce électrochimique i passe de la phase α à la phase β , la variation d'enthalpie libre électrochimique est :

$$d\tilde{G}_i = {}^{\beta}\tilde{\mu}_i dn_i - {}^{\alpha}\tilde{\mu}_i dn_i$$

Si les deux phases sont en équilibre, alors : $d\tilde{G} = 0$, donc :

$${}^{\beta}\tilde{\mu}_i = {}^{\alpha}\tilde{\mu}_i$$

soit :

$${}^{\beta}\mu_i^{\oplus} - {}^{\alpha}\mu_i^{\oplus} = k \log \frac{{}^{\alpha}a_i}{{}^{\beta}a_i} + z_i F (\phi^{\alpha} - \phi^{\beta})$$

Dans tout ce qui suit nous noterons ${}^{\alpha}\Delta^{\beta} \xi$ la variation d'une propriété quelconque ξ d'un milieu α à un milieu β ; soit :

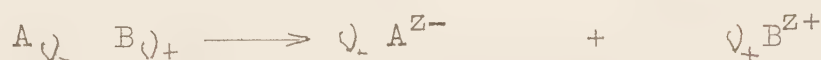
$${}^{\alpha}\Delta^{\beta} \xi = {}^{\beta}\xi - {}^{\alpha}\xi$$

Revenons à l'équation précédente : si l'espèce électrochimique i n'est pas chargée, $z_i = 0$ et

$$\Delta^{\alpha\beta} \mu_i^{\ominus} = k \log \frac{\alpha a_i}{\beta a_i} \quad (2-1)$$

Si i est une particule chargée, alors $\Delta^{\alpha\beta} \mu_i^{\ominus}$ n'est pas une grandeur mesurable; en effet il est impossible de mesurer la tension de Galvani : $\phi^{\alpha} - \phi^{\beta}$ entre deux phases de compositions chimiques différentes.

Considérons un électrolyte ionophore $x = A_{\nu}^{-} B_{\nu}^{+}$ se dissociant dans toutes les phases considérées selon la réaction totale :



Son activité dans une phase donnée est :

$$a_x = (a_{+})^{\nu_{+}} (a_{-})^{\nu_{-}} = a_{\pm}^{\nu} \quad \text{si } \nu = \nu_{+} + \nu_{-}$$

soit :

$$\nu_{-} \Delta^{\alpha\beta} \mu_A^{\ominus} + \nu_{+} \Delta^{\alpha\beta} \mu_B^{\ominus} = k \log \frac{\alpha a_x}{\beta a_x} + (\nu_{+} z_{+} - \nu_{-} |z_{-}|) (\phi^{\alpha} - \phi^{\beta})$$

or

$$\nu_{+} z_{+} - \nu_{-} |z_{-}| = 0$$

Définissons le coefficient moyen de partage :

$$q^{\nu} = \frac{\alpha a_x}{\beta a_x}$$

$$\text{d'où : } \Delta^{\alpha\beta} (\nu_{-} \mu_A^{\ominus} + \nu_{+} \mu_B^{\ominus}) = k \log \frac{\alpha a_x}{\beta a_x} = \nu k \log q \quad (2-2)$$

Le partage de l'espèce électrochimique i entre deux phases α et β implique aussi :

$$\beta \alpha_i^\ominus - \alpha \alpha_i^\ominus = k \log \frac{\alpha a_i}{\beta a_i} + z_i F (\psi^\alpha - \psi^\beta)$$

la tension de Volta $\psi^\alpha - \psi^\beta$ est, elle, susceptible d'être mesurée. La variation du potentiel réel d'un ion entre deux milieux est donc définie.

Si l'on considère comme précédemment un électrolyte AB, on obtient une relation analogue à (2 - 2) :

$$\Delta^{\alpha\beta} (\nu_- \alpha_A^\ominus + \nu_+ \alpha_B^\ominus) = \nu k \log q \quad . \quad (2 - 2')$$

Considérons maintenant une substance x , constituant exclusif d'une phase γ , successivement en équilibre avec les phases α et β .

Cela revient à considérer les solutions saturées en x dans les phases α et β .

On a :

$$\alpha \mu_x = \beta \mu_x = \gamma \mu_x$$

Si x est une molécule

$$\Delta^{\alpha\beta} \mu_x^\ominus = k \log \frac{\alpha S_x \cdot \alpha \Gamma_x}{\beta S_x \cdot \beta \Gamma_x} \quad . \quad (2 - 3)$$

où S_x est la solubilité et Γ_x le coefficient d'activité de cette molécule x ;

si x est un électrolyte, alors :

$$\begin{aligned} \Delta^\beta (\nu_- \mu_A^\ominus + \nu_+ \mu_B^\ominus) &= k \log \frac{(\alpha S_x^\nu)^\nu (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}) \alpha \Gamma_x^\nu}{(\beta S_x^\nu)^\nu (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}) \beta \Gamma_x^\nu} \\ &= k \log \frac{(\alpha S_x \cdot \alpha \Gamma_x)^\nu}{(\beta S_x \cdot \beta \Gamma_x)^\nu} \end{aligned}$$

$\alpha \Gamma_x$ est le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte dans la phase α

$$\alpha \Gamma_x^\nu = \alpha \Gamma_A^{\nu_-} \cdot \alpha \Gamma_B^{\nu_+}$$

αS_x est la concentration en solution saturée, c'est-à-dire la solubilité de l'électrolyte $A^{\nu_-} B^{\nu_+}$

$$S_x^\nu (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}) = C_A^{\nu_-} \cdot C_B^{\nu_+}$$

Le produit de solubilité de cet électrolyte AB dans la phase α est :

$$\alpha K_x = \alpha C_A^{\nu_-} \cdot \alpha C_B^{\nu_+} \cdot \alpha \Gamma_x^\nu = (\alpha S_x \cdot \alpha \Gamma_x)^\nu (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})$$

d'où la formule :

$$\Delta^\beta (\nu_- \mu_A^\ominus + \nu_+ \mu_B^\ominus) = -k \Delta^\beta \log K_x \quad (2-4)$$

de même :

$$\Delta^\beta (\nu_- \alpha_A^\ominus + \nu_+ \alpha_B^\ominus) = -k \Delta^\beta \log K_x \quad (2-4')$$

3 - Equilibre électrochimique entre plusieurs phases

Considérons la cellule galvanique constituée de la façon suivante :

conducteur A	M	M ⁺ , H ⁺	Pt , H ₂	conducteur B
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)

les conducteurs A et B ayant la même constitution chimique.

La tension électrique de cette cellule est la différence entre les potentiels électriques intérieurs des phases 1 et 5.

$$\mathcal{U}_{\text{rév}} = (\varphi - \varphi)_{\text{rév}}$$

les réactions aux électrodes sont : (2)_M $\longrightarrow$ (3)_{M⁺} + e⁻



L'enthalpie libre molaire électrochimique de la cellule est donc :

$$\Delta \tilde{G} = 2\Delta^3 \tilde{\mu}_{\text{M}^+} + 3\Delta^4 \tilde{\mu}_{\text{H}^+} + \mathcal{F}(\varphi - \varphi) + \mathcal{F}(\varphi - \varphi)$$

Relions les potentiels électrochimiques des ions à leurs potentiels chimiques

$$2\Delta^3 \tilde{\mu}_{\text{M}^+} + 3\Delta^4 \tilde{\mu}_{\text{H}^+} = 2\Delta^3 \mu_{\text{M}^+} + 3\Delta^4 \mu_{\text{H}^+} + \mathcal{F}(\varphi - \varphi) + \mathcal{F}(\varphi - \varphi)$$

A l'équilibre électrochimique, c'est-à-dire à courant nul, $\Delta \tilde{G} = 0$

On déduit alors des équations précédentes :

$${}^2\Delta^3 \mu_{M^+} + {}^3\Delta^4 \mu_{H^+} = \mathcal{F} (\cancel{1\phi} - \cancel{5\phi}) = \mathcal{F} \cdot \mathcal{U}_{\text{rév}}$$

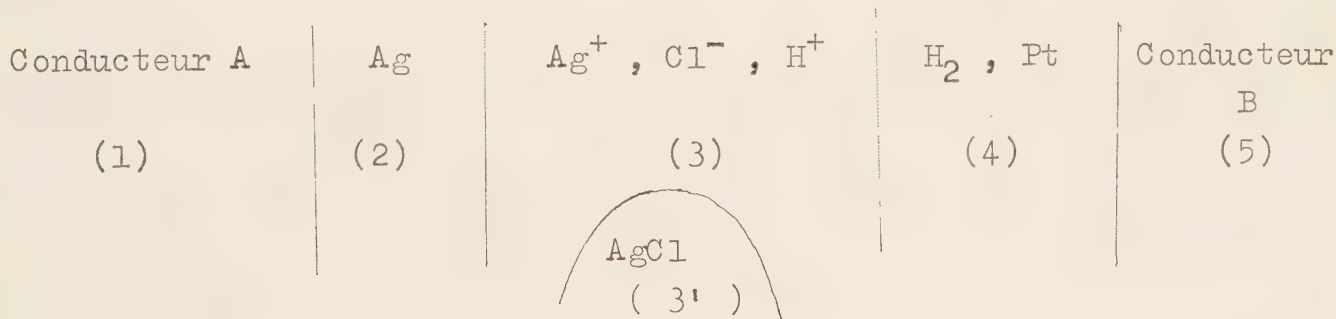
$\mathcal{U}_{\text{rév}}$ est la tension réversible (à courant nul) de la cellule. Dans les conditions normales (activité des ions égale à 1, pression de $H_2 = 1 \text{ atm.}$) cette tension est par définition (2) le potentiel normal de l'électrode M, M^+ dans la phase 3.

$${}^2\Delta^3 \mu_{M^+}^{\ominus} + {}^3\Delta^4 \mu_{H^+}^{\ominus} = \mathcal{F} (\mathcal{E}_{M, M^+}^{\ominus})$$

Imaginons maintenant que la phase 3 soit successivement une phase α , puis une phase β . On obtient en soustrayant l'une de l'autre les deux équations analogues à la précédente :

$${}^{\alpha}\Delta^{\beta} (\mu_{M^+}^{\ominus} - \mu_{H^+}^{\ominus}) = \mathcal{F} ({}^{\alpha}\Delta^{\beta} \mathcal{E}_{M, M^+}^{\ominus}) \quad (1)$$

Les électrodes M, M^+ sont des électrodes du premier genre ; considérons maintenant une électrode du second genre, par exemple l'électrode argent - chlorure d'argent et formons une cellule en l'associant à une électrode à hydrogène :



$$\begin{aligned} \widetilde{\Delta G} &= {}^2\Delta^3 \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} + {}^3\Delta^{3'} \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} + {}^3\Delta^{3'} \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} + {}^3\Delta^4 \tilde{\mu}_{\text{H}^+} \\ &+ \mathcal{F}(2\varphi - 1\varphi) + \mathcal{F}(5\varphi - 4\varphi) \end{aligned}$$

d'où l'on tire en opérant comme précédemment :

$${}^2\Delta^{3'} \mu_{\text{Ag}^+} + {}^3\Delta^{3'} \mu_{\text{Cl}^-} + {}^3\Delta^4 \mu_{\text{H}^+} = \mathcal{F}(1\varphi - 5\varphi) = \mathcal{F} \cdot \mathcal{U}_{\text{rev}}$$

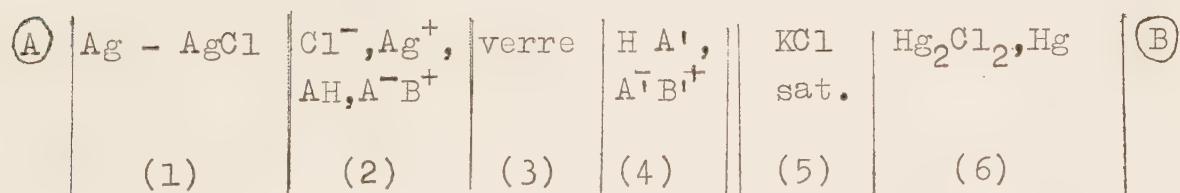
Dans les conditions normales, la tension de cette cellule est égale au potentiel normal de l'électrode argent - chlorure d'argent ; si l'on considère deux phases successives α et β à la place de la solution 3, on obtient alors :

$${}^\alpha\Delta^\beta (\mu_{\text{H}^+}^\oplus + \mu_{\text{Cl}^-}^\oplus) = - \mathcal{F} ({}^\alpha\Delta^\beta \mathcal{G}_{\text{AgCl, Ag}}^\oplus) \quad (2)$$

4 - Cellules galvaniques avec transport comprenant une électrode de verre et une électrode de référence.

Nous utiliserons dans la suite de ce travail les cellules suivantes, classées en différents types :

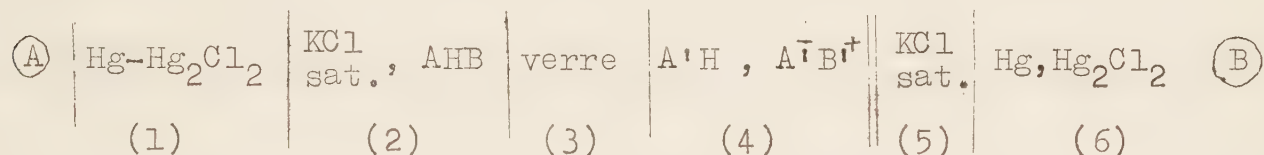
Type 1 -



nous distinguerons ici trois types de cellules selon que le constituant principal (le solvant) des phases 2, 4, 5 est α ou β

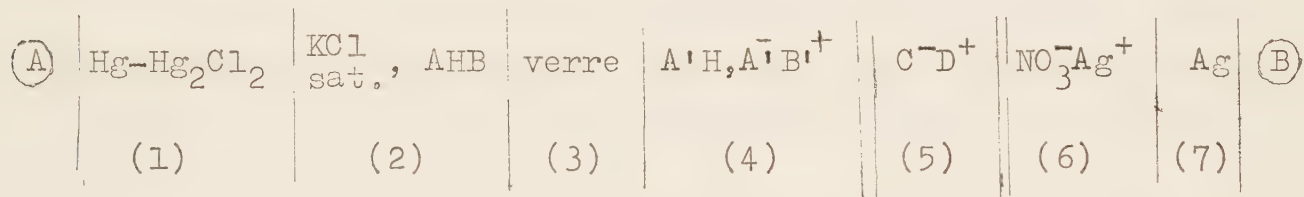
- le type la correspond à la répartition : 2 (α), 4 (β), 5 (α)
- le type lb à : 2 (α) ; 4 (β) ; 5 (β)
- le type lc à : 2 (β) ; 4 (β) ; 5 (β)

Type 2 -

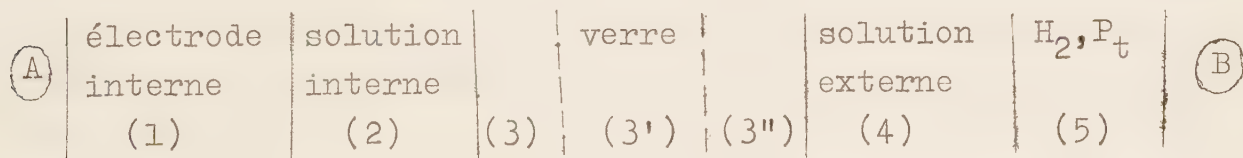


le solvant est le même dans les trois phases 2, 4 et 5 .

Type 3 - La même remarque s'applique aux phases 2, 4, 5 et 6 des cellules suivantes.



Dans cette description nous avons représenté par une double barre une jonction liquide entre deux phases, c'est-à-dire une frontière entre ces deux phases miscibles mais non en équilibre du fait de la faiblesse de la diffusion, faiblesse due à des contraintes mécaniques extérieures. Nous étudierons tout d'abord la demi-pile constituée par les phases 1, 2, 3 et 4 des systèmes précédents : l'électrode de verre, électrode que nous couplerons avec une électrode à hydrogène selon le schéma suivant :



Nous avons distingué dans la membrane de verre les deux surfaces 3 et 3'' et la partie interne à ces deux surfaces, 3' . Par surface nous entendons ici la zone susceptible d'échanger des protons et d'autres cations avec les solutions.

L'enthalpie libre électrochimique du système est :

$$\Delta \tilde{G} = F(\phi^1 - \phi^A) + F\mathcal{E}_1 + F(\phi^2 - \phi^1) + {}^2\Delta^3\mu_i + F(\phi^3 - \phi^2) + F(\phi^{3''} - \phi^3) + F\phi_d + F(\phi^4 - \phi^{3''}) + {}^{3''}\Delta^4\mu_i + F(\phi^5 - \phi^4) + {}^4\Delta^5\mu_{H^+} + F(\phi^B - \phi^5)$$

$\mathcal{E}_1$ représente la tension de l'électrode interne 1 et i l'un quelconque des ions participant aux réactions d'échange à la surface de l'électrode de verre. ϕ_d est la tension de diffusion des ions considérés entre la face interne et la face externe du bulbe.

Lorsque la cellule ne débite pas, son enthalpie libre électrochimique est nulle. On montre alors par un raisonnement analogue à celui précédemment utilisé que sa tension électrique réversible est :

$$F.U_{rev} = F(\phi^A - \phi^B) = F\mathcal{E}_1 + {}^2\Delta^3\mu_i + F\phi_d + {}^{3''}\Delta^4\mu_i + {}^4\Delta^5\mu_{H^+} \quad (4 - 1)$$

Les trois termes centraux représentent la tension électrique de l'électrode de verre. Cette tension est donc la somme de deux tensions aux interfaces solution - verre ϕ et ϕ' et d'une tension de diffusion à l'intérieur du verre ϕ_d . Les progrès réalisés depuis quelques années dans l'étude de l'électrode de verre permettent actuellement de rendre compte des potentiels observés sur des bases thermodynamiques à partir d'un modèle de l'électrode de verre.

Ce modèle est le suivant :

Il existe entre une surface de verre et la phase adjacente un échange de cations, échange régi par des équilibres du type :



les indices s se rapportant à la solution, les indices v au verre. La constante de cet équilibre est :

$$K = \frac{v_{a_i} \cdot s_{a_j}}{s_{a_i} \cdot v_{a_j}} \quad (4-2)$$

A l'équilibre, l'enthalpie libre de réaction

$$\Delta G = v \mu_{i^+} + s \mu_{j^-} - (s \mu_{i^+} + v \mu_{j^-})$$

est nulle. On obtient :

$$k \log K = (v \mu_j^\ominus - v \mu_i^\ominus) - (s \mu_j^\ominus - s \mu_i^\ominus) \quad (4-3)$$

Les potentiels chimiques normaux des cations i et j dans le verre sont liés à la nature chimique, la répartition et la densité des groupes anioniques susceptibles d'échanger des cations. EISENMAN a montré (3) que le caractère d'échangeur d'ion de la surface de verre pouvait être décrit le plus généralement comme un comportement non idéal d'ordre n, c'est-à-dire que :

$$K = \frac{s_{a_j}}{s_{a_i}} \cdot \left(\frac{X_i}{X_j} \right)^n$$

où X_i est la fraction molaire en cation i .

Les réactions d'échange interviennent aux deux surfaces (nous marquerons les termes correspondant à la deuxième surface par un indice ').

$$\phi_s = v \mu_i - s \mu_i = v \mu_i^\ominus - s \mu_i^\ominus + k \log \frac{v_{a_i}}{s_{a_i}}$$

Si l'on considère que la structure du verre est homogène, on a :

$$v \mu_i^\ominus = v \mu_i^\ominus \quad \text{et} \quad X_i + X_j = X_i' + X_j'$$

Il s'établit alors entre les deux surfaces un courant de diffusion tendant à rétablir l'équilibre chimique de façon que X_i tende vers X_i'

Ecrivons la somme des potentiels d'interface de façon à faire intervenir les sommes $(v_{a_i})^{1/n} + (s_{a_i'})^{1/n}$ qui sont constantes et identiques aux deux surfaces dans l'hypothèse d'une structure homogène :

$$\mathcal{F}(\phi_s + \phi_{s'}) = s \mu_i^\ominus - s \mu_i^\ominus + nk \log \frac{(v_{a_i})^{1/n} \cdot (s_{a_i'})^{1/n}}{(s_{a_i})^{1/n} \cdot (v_{a_i'})^{1/n}}$$

peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\phi_s + \phi_{s'}) = & s \mu_i^\ominus - s \mu_i^\ominus + nk \log \frac{(s_{a_i'})^{1/n} + (K' s_{a_j'})^{1/n}}{(s_{a_i})^{1/n} + (K s_{a_j})^{1/n}} \\ & + nk \log \frac{(v_{a_i})^{1/n} + (v_{a_j})^{1/n}}{(v_{a_i'})^{1/n} + (v_{a_j'})^{1/n}} \end{aligned}$$

Le dernier terme étant nul.

(4 - 4)

Envisageons maintenant le calcul de la tension de diffusion :
 Pour un ion i monovalent diffusant d'une surface à l'autre :

$$\frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial x} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + F \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

la vitesse de diffusion est $v_i = \hat{u}_i \cdot \frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial x}$, $\hat{u}_i$ étant

la mobilité de l'ion ici placé dans un champ $\frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial x}$; le flux

de diffusion est $J_i = c_i \cdot v_i$

Si l'on admet la validité de l'hypothèse d'EISENHART : $a_i = c_i^n$

soit $\text{Log } a_i = n \text{ Log } c_i$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = R T \frac{\partial \text{Log } a_i}{\partial x} = R T n \frac{\partial \text{Log } c_i}{\partial x} = R T n \frac{\partial c_i}{\partial x} \cdot \frac{1}{c_i}$$

d'où :

$$J_i = \hat{u}_i \left[n R T \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) + c_i F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right]$$

Pour un ion j diffusant en sens contraire on peut écrire la même équation. L'électroneutralité des phases impose :

$$J_i = - J_j \quad \text{et} \quad \frac{\partial c_i}{\partial x} = - \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad \text{soit ,}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{n R T}{F} \frac{\hat{u}_j - \hat{u}_i}{c_j \hat{u}_j + c_i \hat{u}_i} \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

la tension de diffusion est :

$$\phi_d = \int_{x_2}^{x_1} -\frac{\partial \phi}{\partial x} dx \quad \text{soit : } \phi_d = \frac{nk}{F} \log \frac{c_i + c_j \left(-\frac{\tilde{u}_j}{\tilde{u}_i} \right)}{c'_i + c'_j \left(-\frac{\tilde{u}_j}{\tilde{u}_i} \right)}$$

d'où l'on tire :

$$F \cdot \phi_d = nk \log \frac{(s_{a_i})^{1/n} + (K s_{a_j})^{1/n}}{(s_{a'_i})^{1/n} + (K' s_{a'_j})^{1/n}} + nk \log \frac{(s_{a'_i})^{1/n} + \frac{\tilde{u}_j}{\tilde{u}_i} (K' s_{a'_j})^{1/n}}{(s_{a_i})^{1/n} + \frac{\tilde{u}_j}{\tilde{u}_i} (K s_{a_j})^{1/n}}$$

La tension globale de la membrane est donc :

$$\mathcal{E}_M = \phi_s + \phi_{s'} + \phi_d = \frac{nk}{F} \log \frac{(s_{a'_i})^{1/n} + \frac{\tilde{u}_j}{\tilde{u}_i} (K' s_{a'_j})^{1/n}}{(s_{a_i})^{1/n} + \frac{\tilde{u}_j}{\tilde{u}_i} (K s_{a_j})^{1/n}} + \frac{s_{\mu'_i} - s_{\mu_i}}{F}$$

ceci dans le cas où l'on admet une structure homogène du verre.

Le cas d'une électrode dont le verre ne présente pas une structure homogène a été traité par CONTI et EISENMAN (4) ; cette asymétrie peut être permanente : elle provient alors d'une distribution non régulière des sites (la sphéricité du bulbe semble en particulier avoir une influence) . Elle peut être induite : elle provient alors de la variation d'hydratation ou de solvatation du verre ; elle dépend donc de la nature des solutions internes et externes du bulbe et principalement du solvant dans les deux solutions.

Le résultat est identique dans les deux cas ; il peut

être assimilé à une distribution non régulière des sites dans la direction x , normale aux deux surfaces des solutions. On obtient une formule strictement identique à (4 - 5) si l'on admet que pour deux ions i et j

$$\frac{\partial \mu_i^\ominus}{\partial x} = \frac{\partial \mu_j^\ominus}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\tilde{u}_i}{\tilde{u}_j} \right) = 0$$

L'existence d'un potentiel d'asymétrie faible mais non négligeable dans la plupart des électrodes commerciales laisse supposer que ces conditions ne sont qu'approximativement vérifiées. L'expérience montre toutefois que ce potentiel d'asymétrie est généralement indépendant de la nature de la solution où s'effectue la mesure.

Si l'électrode de verre fonctionne uniquement comme une électrode réversible aux ions H^+ , c'est-à-dire :

$$\frac{\tilde{u}_j}{\tilde{u}_{H^+}} (K' \cdot s_{a'j})^{1/n} \ll s_{a'H^+}$$

et si l'inéquation analogue à l'autre surface est vérifiée, alors :

$$F \cdot E_M = s \mu_{H^+}^\ominus - s \mu_{H^+}^\ominus + k \log a_{H^+} - k \log a_{H^+}$$

Revenons maintenant à la cellule galvanique décrite p. 21 ;

$$F \cdot E_M = 2\Delta^4 \mu_{H^+} = 2\Delta^3 \mu_{H^+} + F\phi_d + 3\Delta^4 \mu_{H^+} \quad (4 - 6)$$

si l'électrode ne présente pas de potentiel d'asymétrie; sinon, on écrira :

$$F \cdot E_M = 2\Delta^4 \mu_{H^+} + F \cdot E_{as}$$

La tension réversible de la cellule est donc :

$$F \cdot \mathcal{U}_{\text{rev}} = F \cdot \mathcal{E}_1 + {}^2\Delta^3 \mu_{\text{H}^+} + F \cdot \phi_d + {}^3\Delta^4 \mu_{\text{H}^+} + {}^4\Delta^5 \mu_{\text{H}^+}$$

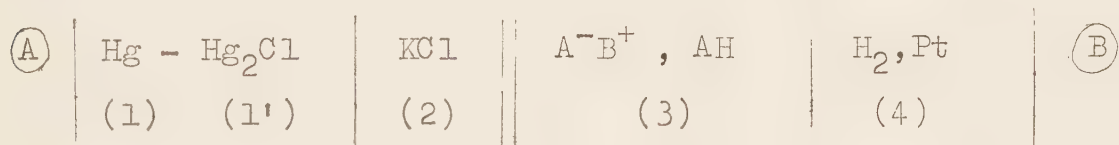
soit :

$$F \cdot \mathcal{U}_{\text{rev}} = F \cdot \mathcal{E}_1 + F \cdot \mathcal{E}_{\text{as}} + {}^2\Delta^5 \mu_{\text{H}^+} = F \cdot \mathcal{E}_v \quad (4 - 7)$$

La tension $\mathcal{E}_v$ est indépendante de ${}^4\mu_{\text{H}^+}$, elle est assimilable à un potentiel normal d'électrode : $\mathcal{E}_v^\ominus$.

Si $\mathcal{E}_{\text{as}} = 0$, $\mathcal{E}_v^\ominus$ est indépendant de la nature de la phase 4; notons aussi que dans ce cas $\mathcal{E}_v^\ominus$ ne dépend ni de la nature ni de la structure du verre mais uniquement de la nature de l'électrode interne et de la solution de remplissage. $\mathcal{E}_{\text{as}}$ peut aussi être non nul, mais indépendant de la nature du solvant dans la phase 4; dans ce cas la première proposition est vérifiée, la seconde non.

Considérons maintenant la cellule galvanique :



La tension d'une telle cellule est de la forme :

$$F \cdot \mathcal{U}_{\text{rev}} = {}^1\Delta^1 \mu_{\text{Hg}^+} + {}^2\Delta^1 \mu_{\text{Cl}^-} + F \cdot \phi_d + {}^3\Delta^4 \mu_{\text{H}^+}$$

$$= F \cdot \mathcal{E}_c + F \cdot \phi_d - k \log a_{\text{H}^+}$$

$\mathcal{E}_c$ est la tension de l'électrode au calomel dans une solution saturée en KCl :

$$\mathcal{F} \cdot \mathcal{E}_c = {}^1\Delta {}^1\mu_{\text{Hg}^+} + {}^2\Delta {}^1\mu_{\text{Cl}^-} + {}^4\mu_{\text{H}^+} - {}^3\mu_{\text{H}^+}^{\ominus} \quad (4-8)$$

La tension de diffusion ϕ_d entre deux solutions de compositions différentes α et β peut être étudiée d'une façon générale de la manière suivante : Soit i une espèce électrochimique quelconque participant à la diffusion. Nous admettrons que la diffusion se fait dans une direction x . Le flux électrochimique J_i de cette espèce chimique est le produit de sa vitesse v_i par sa concentration n_i au point x . La vitesse est le produit de la mobilité électrochimique $\tilde{u}_i$ par le champ électrochimique E_i de cette espèce donné par :

$$E_i = - \text{grad. } \tilde{\mu}_i = - \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + z_i \mathcal{F} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)$$

φ étant le potentiel intérieur au point d'abscisse x .

Soit le flux de la particule élémentaire i :

$$J_i = - \tilde{u}_i \cdot n_i \left(\frac{1}{N} \right) \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + z_i \mathcal{F} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)$$

où N est le nombre d'Avogadro.

La condition d'électroneutralité en tout point s'écrit : $\sum_i J_i z_i = 0$

soit :

$$\sum_i \tilde{u}_i n_i z_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = - \sum_i \tilde{u}_i n_i z_i^2 \mathcal{F} \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

soit :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \frac{1}{\mathcal{F}} \sum_i \frac{\tilde{u}_i n_i z_i}{\tilde{u}_i n_i z_i^2} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (4-9)$$

si i est une particule non chargée $z_i = 0$; pour toutes les particules chargées, le nombre de transport peut être défini :

$$t_i = \frac{\tilde{u}_i n_i z_i^2}{\sum_i \tilde{u}_i n_i z_i^2}$$

soit :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \frac{1}{\mathcal{F}} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} dx$$

L'intégration entre les valeurs extrêmes de x conduit à :

$$\phi_d = - \frac{1}{\mathcal{F}} \int_{x_2}^{x_1} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} dx$$

$$\text{soit : } \mathcal{F} \cdot \phi_d = \int_{x_1}^{x_2} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \frac{\partial \mu_i^\ominus}{\partial x} dx + \int_x^{x_2} k \sum_i \frac{t_i}{z_i} \frac{\partial \log m_i}{\partial x} dx$$

$$+ \int_{x_1}^{x_2} k \sum_i \frac{t_i}{z_i} \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial x} dx \quad (4-10)$$

équation générale des tensions de diffusion entre deux solutions de nature quelconque.

Il convient d'insister sur le fait que définir des nombres de transports réduits pour les molécules comme le fait STAVEMAN (5) n'a aucun sens. Compte tenu de nos notations un tel nombre défini pour une molécule m serait de la forme :

$$t_m^r = \frac{\tilde{u}_m n_m z_m}{\sum_i \tilde{u}_i n_i z_i^2}$$

il est nul tout comme le nombre de transport correspondant.

Les nombres de transport définis ici sont identiques aux nombres de transport classiques ; en effet $\tilde{u}_i$ peut être liée à u_i la mobilité ionique absolue dans le champ électrique.

$$- \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad \text{étant ce champ, } u_i \text{ est le module de la vitesse limite d'une particule lorsque : } - \partial \varphi / \partial x = 1.$$

La mobilité de cette même particule dans le champ électrochimique en l'absence de gradient de potentiel chimique est la vitesse limite lorsque :

$$- \frac{z_i F}{N} - \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 1$$

La vitesse de cette particule peut donc s'exprimer de deux manières différentes :

$$v_i = u_i \left(- \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \frac{z_i}{|z_i|} = \tilde{u}_i \left(- \frac{z_i F}{N} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)$$

$$\text{soit : } \tilde{u}_i = u_i / (|z_i| e)$$

et

$$t_i = \frac{\tilde{u}_i n_i z_i^2}{\sum_i \tilde{u}_i n_i z_i^2} = \frac{u_i n_i |z_i|}{\sum_i u_i n_i |z_i|}$$

Si les solvants sont identiques dans les phases α et β alors $\frac{\partial \mu_i^\theta}{\partial x} = 0$

Dans l'équation (4-10) le terme contenant les facteurs d'activité peut être négligé en première approximation. L'expression de la tension de jonction se limite alors au terme contenant les concentrations ; celui-ci peut être intégré par la méthode d'Henderson. Rappelons que cette méthode repose sur deux hypothèses : u_i la mobilité d'un ion est constante dans toute la longueur de la jonction, le mélange des deux solutions s'effectue de façon régulière : la constitution de la solution en x est :

$$x = (x - x_1) \alpha + (x_2 - x) \beta$$

Dans ces conditions l'intégration conduit à la formule :

$$\int_I^{II} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \log m_i = \frac{\sum_i \frac{u_i}{z_i} (\beta_{m_i} - \alpha_{m_i})}{\sum_i u_i (\beta_{m_i} - \alpha_{m_i})} \log \frac{\sum_i \alpha_{m_i} u_i}{\sum_i \beta_{m_i} u_i}$$

l'hypothèse d'une mobilité constante de l'ion imposerait en toute rigueur $\alpha = \beta$. On peut toutefois considérer le plus souvent que la variation de u_i est faible si le solvant est le même dans les deux phases et la force ionique des deux solutions voisines.

les définitions suivantes :

$$U = \sum m_+ \lambda_{o+}, \quad V = \sum m_- \lambda_{o-}, \quad U' = \sum m_+ \lambda_{o+} z_+, \quad V' = \sum m_- \lambda_{o-} |z_-|$$

et λ_{oi} est la conductivité équivalente de l'ion à dilution infinie

$u_i = \lambda_{oi}/F$, conduisent dans le cas où les deux solvants sont identiques dans les deux phases α et β et les hypothèses précédentes admissibles, à l'expression bien connue :

$$U_2 = \frac{1}{F} \frac{(\mathcal{E}_U - \mathcal{E}_V) - (\mathcal{E}_U' - \mathcal{E}_V')}{(\mathcal{E}_U - \mathcal{E}_V) - (\mathcal{E}_U' - \mathcal{E}_V')} \log \frac{\mathcal{E}_U + \mathcal{E}_V}{\mathcal{E}_U' + \mathcal{E}_V'} \quad (4-11)$$

Si les deux solvants sont différents dans les deux phases, u_i peut varier considérablement d'une phase à l'autre et l'équation d'Henderson n'est pas applicable à la détermination du terme faisant intervenir les concentrations dans l'équation (4-10)

Les piles utilisées dans ce travail et décrites p.20 sont du type :

(A)	Electrode de verre (1)	solution α (2)	Jonction liquide (3)	solution χ (4)	Electrode de référence (5)	(B)
-----	-------------------------------------	------------------------------	--------------------------------	----------------------------	---	-----

La tension de cette cellule est déduite des considérations développées précédemment (p.20 et 28).

$$F \cdot U_{\text{rev.}} = F \cdot \mathcal{E}_v^{\oplus} - F \cdot \mathcal{E}_r + F \cdot \phi_d + k \log^2 a_{H^+}$$

soit :

$$F \cdot U_{\text{rev.}} = F \cdot U_{\text{rev.}}^{\circ} + F \cdot \phi_d + k \log^2 a_{H^+} \quad (4-12)$$

Si l'on substitue à la phase α en (2), une phase β , en conservant les mêmes électrodes, on peut déduire de l'équation (4-8) que :

$$F \cdot \Delta^{\beta} \mathcal{E}_r = - \Delta^{\beta} 2 \mu_{H^+}^{\oplus}$$

$$F \cdot \Delta^{\beta} U_{\text{rev.}} = F \cdot \Delta^{\beta} \mathcal{E}_v^{\oplus} + F \cdot \Delta^{\beta} \phi_d - \Delta^{\beta} \mu_{H^+}^{\oplus} - k \Delta^{\beta} \text{pH}$$

Rappelons que dans le cas d'une électrode de verre sans asymétrie induite ${}^{\alpha}\Delta^{\beta}\mathcal{E}_v^{\oplus} = 0$ soit :

$$\mathcal{F} \cdot {}^{\alpha}\Delta^{\beta}\mathcal{U}_{\text{rev.}} = {}^{\alpha}\Delta^{\beta}\mu_{\text{H}^+}^{\oplus} + \mathcal{F} \cdot {}^{\alpha}\Delta^{\beta}\phi_d - k \cdot {}^{\alpha}\Delta^{\beta}\text{pH}$$

La grandeur δ définie par BATES est conformément à nos conventions

$$\delta = - \frac{\mathcal{F}}{k} \cdot {}^{\alpha}\Delta^{\beta}\mathcal{U}_{\text{rev.}} \quad \text{lorsque } {}^{\alpha}\Delta^{\beta}\text{pH} = 0 \text{ soit :}$$

$$\delta = - \frac{1}{k} \cdot {}^{\alpha}\Delta^{\beta} \left(\mu_{\text{H}^+}^{\oplus} + \mathcal{F} \phi_d \right) \quad (4-13)$$

Insistons sur le fait que cette grandeur n'est qu'approximative. Sa définition imposerait non seulement que ${}^{\alpha}\Delta^{\beta}\mathcal{E}_v^{\oplus} = 0$ ce qui est parfois vérifié avec une certaine précision, mais aussi que la tension de diffusion soit indépendante des tampons ou des solutions acides utilisées dans la mesure du pH dans les phases α et β ; cela constitue une approximation souvent sommaire comme le montrent un certain nombre de résultats obtenus par DOUIHRET en solvants hydro-organiques (6) .

5- Cinétique des échanges à l'électrode de verre .

Nous avons jusqu'ici considéré que le système verre-solution était un système rapide; c'est-à-dire que l'équilibre était presque instantanément atteint . Il n'en est pas toujours ainsi . RECHNITZ et HALEKA (7) ont proposé une théorie permettant de rendre compte de l'évolution avec le temps de la tension de l'électrode placée dans une solution où l'on apporte des perturbations brutales à la concentration de l'ion s'échangeant à l'électrode .

On considère que seule est déterminante la cinétique de l'échange entre la surface de l'électrode et la solution, la variation du potentiel de diffusion étant considérée comme minime.

Le modèle utilisé est le suivant : le passage de la phase (1) solution à la phase (2) surface, s'effectue par le franchissement d'une barrière de potentiel, V étant l'énergie permettant de franchir cette barrière (fig.1) . En réalité il faut

tenir compte de la dissymétrie liée à la différence de potentiel chimique des ions dans les deux phases,



différence correspondant à une énergie F et à une tension : $\phi = \frac{F}{e}$
où e est la charge de l'électron (fig.2)

On confond activité et concentration dans les deux phases. Les flux chimiques dans les deux sens peuvent être exprimés par les équations :



$$J_{\leftarrow} = -Cte. \cdot {}^2C \cdot e^{-V/kT} \quad \text{et} \quad J_{\rightarrow} = Cte. \cdot {}^1C \cdot e^{-(V+F)/kT}$$

soit :

$$J = -Cte. \cdot e^{-V/kT} \left[{}^2C - {}^1C \cdot e^{-F/kT} \right]$$

D'autre part ce flux satisfait à l'équation : $J = Cte. \cdot \frac{\partial ({}^2C)}{\partial t}$

d'où l'équation générale :

$$-\frac{\partial ({}^2C)}{\partial t} = A \left[{}^2C - {}^1C \cdot e^{-F/kT} \right] \quad \text{où } A \text{ est une constante}$$

A l'équilibre, c'est-à-dire à $t = \infty$, $J = 0$ et ${}^2C/{}^1C = e^{-F/kT}$

Au temps 0, $F = 0$ et la concentration ${}^2C_0$ est inférieure à ${}^2C_{\infty}$. Il y a donc un flux de particules de 1 vers 2 et la tension ϕ croît. La concentration ${}^1C$, elle, est pratiquement constante.

La couche considérée peut être assimilée à un condensateur de capacité C . On peut donner deux expressions de la charge transportée au temps t :

$$Q_t = C (F_t - F_0) \quad \text{et} \quad Q_t = Cte. \cdot e ({}^1C_t - {}^1C_0)$$

La combinaison des équations précédentes puis l'intégration de l'équation différentielle résultante conduit les auteurs à une expression du type :

$$\phi_t = \phi_{\infty} (1 - e^{-\gamma t}) \quad (5-1)$$

avec

$$\gamma = \frac{B \cdot e \cdot l_{C_0}}{k T} + A \quad (5-2)$$

où A et B sont des constantes qui ne dépendent que de la nature de l'électrode de verre et du solvant.

L'équation (1) se transforme facilement en :

$$\text{Log} \frac{\phi_{\infty} - \phi_t}{\phi_{\infty}} = -\gamma t \quad (5-3)$$

γ est dite constante de réponse spécifique de l'électrode de verre. La grandeur mesurée est la tension électrique $\mathcal{U}$ d'une cellule galvanique comportant une électrode de verre et une électrode de référence de tension constante. L'équation (5-3) devient :

$$\text{Log} (\mathcal{U}_{\infty} - \mathcal{U}_t) = -\gamma t + \text{Cte.} \quad (5-4)$$

6 - Réactions de dissociation et d'association des acides.

Soit un acide faible en solution dans un milieu quelconque, il se dissocie en deux ions selon la réaction réversible :



soit K_A la constante de cet équilibre, $K_A = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{AH}}}$

L'enthalpie libre d'une réaction en solution est la somme des potentiels chimiques des produits de la réaction diminuée de la somme des potentiels chimiques des réactifs :

$$\Delta G = \mu_{A^-} + \mu_{H^+} - \mu_{AH} \text{ soit, } \Delta G = \Delta G^\ominus + k \log K_A$$

$\Delta G^\ominus$ est l'enthalpie libre normale de la réaction :

$$\Delta G^\ominus = \mu_{A^-}^\ominus + \mu_{H^+}^\ominus - \mu_{AH}^\ominus$$

A l'équilibre $\Delta G = 0$. Considérons la dissociation d'un même acide dans deux phases distinctes α et β :

$$\Delta G = {}^\alpha \Delta G^\ominus + k \log {}^\alpha K_A = {}^\beta \Delta G^\ominus + k \log {}^\beta K_A = 0$$

soit :

$${}^\alpha \Delta {}^\beta \Delta G^\ominus = {}^\alpha \Delta {}^\beta (\mu_{A^-}^\ominus + \mu_{H^+}^\ominus - \mu_{AH}^\ominus) = k {}^\alpha \Delta {}^\beta \text{pK}_A$$

Nous introduirons ici à la suite de nombreux auteurs, la notation:

$${}^\alpha \Delta {}^\beta \mu_i^\ominus = {}^\beta \mu_i^\ominus - {}^\alpha \mu_i^\ominus = k \cdot \log {}_m \gamma_i$$

notation utilisée exclusivement dans le cas où le solvant de la phase α est de l'eau. Ce terme : $\log {}_m \gamma_i$ est nommé par IZMAILOV (8) facteur de milieu, par KOLTHOFF (9) coefficient de distribution, par GRUNWALD (10) facteur d'activité dégénéré; nous adopterons la première dénomination.

Avec ces notations :

$${}^\alpha \Delta {}^\beta \text{pK} = \log {}_m \gamma_{H^+} + \log {}_m \gamma_{A^-} - \log {}_m \gamma_{AH} \quad (6-2)$$

Etudions maintenant les différents équilibres susceptibles d'intervenir dans une solution d'un acide donné dans un solvant donné. A l'équilibre de dissociation :



se superposent dans certains milieux des équilibres d'association du type :



Dans la plupart des cas, seule l'association avec une molécule d'acide doit être prise en considération. Les constantes d'équilibre sont donc :

$$K_1 = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{AH}}} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{a_{\text{AHA}^-}}{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{AH}}}$$

De l'expression de K_1 , on tire facilement :

$$\text{p}K_1 = \text{pH} - \log \frac{m_{\text{A}^-}}{m_{\text{AH}}} - \log \frac{\gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{AH}}} \quad (6-3)$$

Le rapport des concentrations en anion et en molécule d'acide peut être fixé par les concentrations analytiques en acide m_{AH}^* et en un sel de cet acide m_{AB}^* . Soit α le coefficient de dissociation du sel à la concentration m_{AB}^* considérée.

$$\text{Si } K_2 \text{ est négligeable,} \quad m_{\text{A}^-} = \alpha m_{\text{AB}}^* + m_{\text{H}^+}$$

$$\text{et :} \quad m_{\text{AH}} = m_{\text{AH}}^* - m_{\text{H}^+}$$

soit :

$$pK_1 = pH - \log \frac{\alpha m_{AB}^* + m_{H^+}}{m_{AH}^* - m_{H^+}} - \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}} \quad (6-4)$$

Si K_2 n'est pas négligeable : $m_{A^-} + m_{AHA^-} = \alpha m_{AB}^* + m_{H^+}$

$$m_{AH} + m_{AHA^-} = m_{AH}^* - m_{H^+}$$

Une relation simple lie le pH au pK_1 , si, et seulement si,
 $m_{AB}^* = m_{AH}^*$, $\alpha = 1$ et $m_{H^+} \ll m_{AH}^*$

$$\text{On a alors : } pK_1 = pH - \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}$$

Pratiquement, si la dernière condition est remplie, ont fait varier les concentrations en acide et en sel introduits tout en maintenant constant et égal à 1, le rapport de ces concentrations. Alors lorsque :

$$m_{AH}^* = m_{AB}^* \longrightarrow 0, \alpha \longrightarrow 1, \gamma_{A^-} \longrightarrow 1, \gamma_{AH} \longrightarrow 1$$

et :

$$pH \longrightarrow pK_1$$

La constante K_2 peut être déterminée, mais les équations permettant de l'obtenir sont plus complexes. Dans les cas simples où $\alpha = 1$, $\gamma_{AH} = 1$ et $m_{H^+} \ll m_{AH}^*$, KOLTHOFF (11) a proposé d'écrire :

$$m_{AH}^* = m_{AH} + m_{HA_2^-}$$

$$\text{et } m_{AB}^* = m_{A^-} + m_{HA_2^-}$$

l'élimination de m_{HA^-} entre ces deux équations conduit à :

$$K_2 = \frac{m_{\text{AB}}^* - m_{\text{A}^-}}{m_{\text{A}^-} (m_{\text{AH}}^* - m_{\text{AB}}^* + m_{\text{A}^-})} \text{ et } K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} (m_{\text{A}^-})}{m_{\text{AH}}^* - m_{\text{AB}}^* + m_{\text{A}^-}} .$$

De l'expression de K_1 , on tire m_{A^-} que l'on reporte dans K_2 . Après développement et simplification, il vient :

$$m_{\text{AB}}^* a_{\text{H}^+}^2 \gamma^2 - a_{\text{H}^+} \gamma K_1 \left[K_2 (m_{\text{AH}}^* - m_{\text{AB}}^*)^2 + (m_{\text{AH}}^* + m_{\text{AB}}^*) \right] + K_1^2 m_{\text{AH}}^* = 0$$

Rappelons qu'ici : $K_1 = \bar{a}_{\text{H}^+} \cdot \bar{\gamma}$, $\bar{a}_{\text{H}^+}$ étant l'activité de H^+

lorsque $m_{\text{AH}}^* = m_{\text{AB}}^*$.

Si l'on pose

$$r = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot \gamma}{\bar{a}_{\text{H}^+} \cdot \bar{\gamma}}$$

on obtient alors :

$$K_2 = \frac{m_{\text{AB}}^* \cdot r^2 - r (m_{\text{AH}}^* + m_{\text{AB}}^*) + m_{\text{AH}}^*}{r (m_{\text{AH}}^* - m_{\text{AB}}^*)^2} \quad (6-5)$$

Revenons à l'équation (3), le pH peut être fixé (grâce à un tampon) et le rapport $(m_{\text{A}^-} / m_{\text{AH}})$ mesuré. La spectrophotométrie U.V. ou visible permet cette mesure si l'anion présente une absorption notable et suffisamment différente de celle de la molécule.

Nous envisagerons seulement le cas où les concentrations en paires d'ions A^- , H^+ et en anions associés AHA^- sont parfaitement négligeables devant la concentration en ions dissociés A^- et H^+ .

Si l'absorption des espèces obéit à la loi de BEER dans la zone de longueur d'onde et pour les concentrations considérées (ce qu'il convient de vérifier) c'est-à-dire si :

$$D_{\lambda} = - \log \left(\frac{I}{I_0} \right)_{\lambda} = \left(\sum_i \epsilon_i m_i \right)_{\lambda}$$

expression où D_{λ} est la densité optique, I et I_0 l'intensité de la lumière transmise respectivement à travers la solution et à travers le solvant pur, ϵ_i le coefficient d'absorption de l'espèce i et m_i la molalité de cette espèce, le tout à la longueur d'onde λ , alors :

$$m_{A^-} = \frac{D - D_{AH}}{D_{A^-} - D_{AH}} \quad \text{et} \quad m_{AH} = \frac{D_{A^-} - D}{D_{A^-} - D_{AH}}$$

où D_{AH} est la densité optique d'une solution de l'acide non dissocié à la concentration x , D_{A^-} la densité optique de l'anion à la même concentration et D la densité optique de l'acide dans une solution de pH connu.

On obtient donc :

$$pK = pH - \log \frac{D - D_{AH}}{D_{A^-} - D} - \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}} \quad (6-6)$$

7 - Activité des espèces en solution.

La connaissance de l'activité d'une espèce en solution suppose la connaissance de son coefficient d'activité et de sa concentration. D'une façon générale :

$$A_i = C_i \cdot \Gamma_i$$

Nous traiterons séparément de l'activité des ions et de celle des molécules. En effet le coefficient d'activité des molécules est une grandeur qu'il est souvent facile de mesurer, alors qu'on ne peut atteindre les coefficients d'activité individuels des ions par des méthodes classiques. On obtient seulement, par ces méthodes, le produit des coefficients d'activité de deux ions au moins. On définit donc un facteur d'activité moyen, tel que :

$$\Gamma_{\pm} = (\Gamma_{i+}^{\nu+} \cdot \Gamma_{j-}^{\nu-})^{1/\nu}$$

Les activités ainsi obtenues, dites " conventionnelles ", sont :

$$A_i = C_i \cdot \Gamma_{\pm} \quad \text{et} \quad A_j = C_j \cdot \Gamma_{\pm}$$

Récemment MILAZZO (12) a montré qu'il était possible d'atteindre les coefficients ioniques individuels à partir des coefficients de température vrais des électrodes. Pour l'heure les déterminations expérimentales en ce domaine sont à peu près inexistantes.

Les facteurs d'activité tant ioniques que moléculaires sont calculables par application de l'électrostatique à un modèle statistique des solutions d'électrolytes.

Nous utiliserons exclusivement le modèle de Debye. Ce modèle est suffisamment connu pour qu'il soit inutile de rapporter ici les calculs en détails. Nous insisterons seulement sur les hypothèses de départ de façon à préciser les limites expérimentales des équations issues de ce modèle.

Ces hypothèses sont les suivantes :

- 1) l'ion est assimilé à une charge ponctuelle placée dans un continuum diélectrique et hydrodynamique.
- 2) la distribution des charges autour d'un ion présente une symétrie sphérique; l'équation de Poisson se réduit alors à :

$$\nabla^2 \varphi_i = - \frac{4\pi}{\epsilon} \rho_i = - \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right)$$

φ_i est le potentiel au point i , ρ la densité de charge en ce point, ∇^2 l'opérateur Laplacien, ϵ la constante diélectrique du milieu et r la distance de ce point à l'origine.

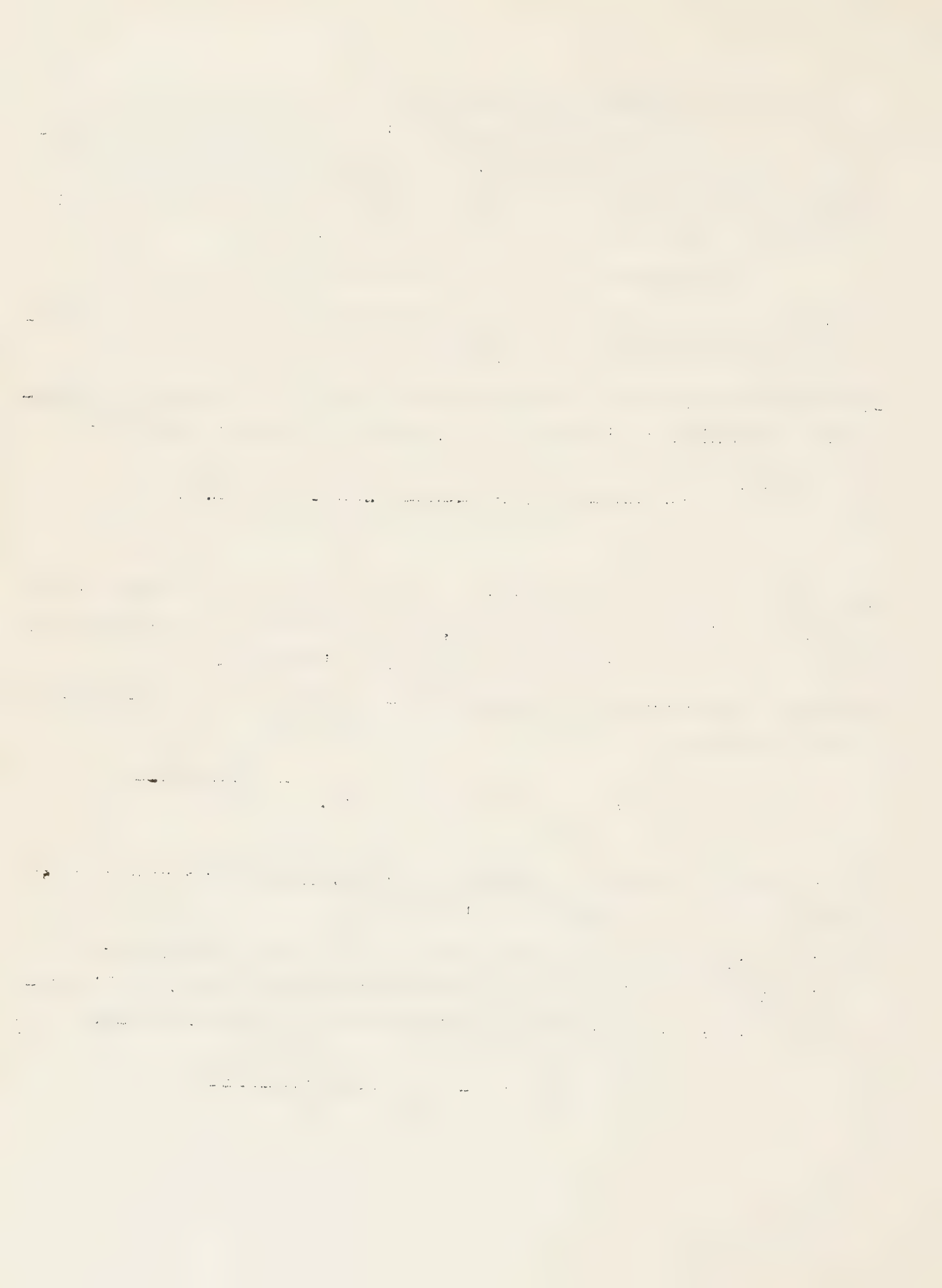
- 3) cette distribution des charges est conforme à une distribution de Boltzmann:

$$\rho_i = \sum_i n_i e^{z_i} \exp. - \frac{z_i e \varphi_i}{kT}$$

où z_i est le nombre de charge de l'ion, n_i la concentration en ions/cm³ et e la charge de l'électron.

- 4) l'énergie potentielle d'un ion $z_i e \varphi_i$ est faible devant l'énergie thermique kT ; du développement en série de l'exponentielle, on peut donc ne retenir que le terme linéaire en φ_i

$$\rho_i = - \sum_i \frac{n_i z_i^2 e^2 \varphi_i}{kT}$$



Compte tenu de ces hypothèses, l'intégration de l'équation différentielle résultante :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = K^2 \varphi_i$$

où $K^2 = \frac{4\pi e^2 \sum_i n_i z_i^2}{\varepsilon k_T}$ conduit à l'expression du

potentiel. φ_i d'un ion entouré d'une atmosphère ionique. La comparaison avec le potentiel d'un ion isolé dans le même milieu permet de dégager la contribution à l'enthalpie libre liée à la présence des autres ions dans la solution.

$$\Delta G_i = - \frac{z_i^2 \cdot e^2 n_i}{2 \varepsilon} \cdot \frac{K}{1 + K a^\circ}$$

où a° est la distance minimum d'approche de l'ion. Cette contribution est égale à la différence de potentiel chimique :

$\mu_i - \mu_i^0$, μ_i^0 étant le potentiel de l'ion dans l'état fictif de SCHOTTKY :

$$\mu_i^0 = \mu_i^\ominus + R T \text{Log } C_i$$

soit : $\Delta G_i = R T \text{Log } \Gamma_i$

d'où :

$$\text{Log } \Gamma_{\pm} = - \frac{|z_1 z_2| e^2 n_i}{2 \varepsilon k_T} \frac{K}{1 + K a^\circ}$$

Remplaçons n_i par sa définition en posant $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$
 et $C_i = x \cdot n_i$

si C_i est la concentration molaire c_i , alors $x = \frac{1000}{N}$

si C_i est la molalité m_i , alors $x = \frac{1000}{d N}$

d étant la densité du solvant.

On obtient l'expression classique :

$$\log \Gamma_{\pm} = - \frac{A |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + \beta \overset{\circ}{a} \sqrt{I}} \quad (7-1)$$

avec :

$$A = \sqrt{\frac{2\pi}{x}} \frac{e^3}{2,303 k^{3/2}} \cdot \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad \text{cgs}$$

et :

$$\beta = \left(\frac{8 \pi e^2}{x k} \right)^{1/2} \left(\frac{10^{-8}}{(\epsilon T)^{1/2}} \right) \quad \text{cgs}$$

Le paramètre $\overset{\circ}{a}$, distance minimum d'approche de l'ion, est souvent utilisé comme paramètre ajustable. Il peut être déterminé à partir de résultats conductométriques traités par la méthode de FUOSS-ONSAGER, méthode qui repose elle aussi sur le modèle de DEBYE des solutions d'électrolytes.

Il est bien évident que chacune des quatre hypothèses énoncées plus haut peut être remise en cause. Elles l'ont été par de nombreux auteurs qui ont proposé des expressions plus raffinées

et plus complexes du coefficient d'activité moyen. Toutes nos mesures étant effectuées à concentrations faibles et avec une précision moyenne, nous n'avons pas cru devoir faire appel à ces calculs.

Un problème particulier du calcul des activités ioniques est celui de la définition des échelles de pH. La mesure du pH des solutions tampons de référence est le plus souvent effectuée à l'aide de la cellule galvanique précédemment décrite, comportant une électrode argent-chlorure d'argent et une électrode à hydrogène :



La force électromotrice de cette cellule est :

$$F. \mathcal{E} = F. \mathcal{E}^{\circ} - R T \text{ Log } a_{\text{H}^{+}} \cdot a_{\text{Cl}^{-}}$$

Les forces électromotrices sont extrapolées à concentration nulle en chlorure ; on a alors :

$$F. \mathcal{E} = F. \mathcal{E}^{\circ} - k \log a_{\text{H}^{+}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^{-}}$$

soit :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^{+}} = \frac{F(\mathcal{E} - \mathcal{E}^{\circ})}{k} + \log \gamma_{\text{Cl}^{-}}$$

Deux conventions sont utilisées pour déterminer $\gamma_{\text{Cl}^{-}}$

- la convention de BATES-GUGENHEIM : on calcule $\gamma_{\text{Cl}^{-}}$ par la loi de Debye-Hückel ; cette convention est utilisée dans la méthode dite du " National Bureau of Standards ".

- la convention de MAC-INNES : $\gamma_{\text{Cl}^{-}} = (\gamma_{\text{Cl}^{-}} \cdot \gamma_{\text{K}^{+}})^{1/2} = \gamma_{\pm}(\text{ClK})$

utilisée dans la méthode de VALENSI-MARRONY. aucune ne conduit à des valeurs exactes du pH, mais seulement à des valeurs approchées. Toutefois les différences entre les pH des deux solutions traduisent exactement, quelle que soit la méthode utilisée, les rapports entre les activités de H^+ dans les deux solutions.

Nous n'entrerons pas ici dans le détail des théories rendant compte de l'effet des électrolytes sur le facteur d'activité des non électrolytes. Nous constaterons seulement que toutes ces théories, même les plus récentes (13-14) conduisent, moyennant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, (sphéricité des ions, constance du volume molaire partiel des solutés avec la concentration, indépendance de la permittivité statique de la concentration en électrolytes) à des formules du type :

$$\log \Gamma_m = A \cdot C (i^+ j^-) \quad (7 - 2)$$

où m est la molécule considérée, $(i^+ j^-)$ l'électrolyte présent dans la solution et A un coefficient de proportionnalité.

Les mesures expérimentales effectuées par de nombreux auteurs ont montré que $\log \Gamma_m$ est généralement négligeable lorsque la force ionique de la solution est inférieure à 0,01, ce qui est le cas pour la plupart de nos mesures. Nous avons donc toujours considéré que les facteurs d'activité des molécules étaient égaux à 1.

Nous pouvons maintenant traiter de deux questions laissées dans l'ombre, la dissociation et la solubilité moléculaire des acides de force moyenne.

L'introduction des facteurs d'activité calculés par la relation de DEBYE - HUCKEL dans la formule (6 - 4) conduit à :

$$pK_1 = pH - \log \frac{\alpha m_{AB}^* + m_{H^+}}{m_{AH}^* - m_{H^+}} + \log \frac{\sqrt{\alpha m_{AB}^* + m_{H^+}}}{1 + \beta \sqrt{\alpha m_{AB}^* + m_{H^+}}} \quad (7-3)$$

Si $m_{H^+} \ll \alpha m_{AB}^*$ l'expression se simplifie considérablement; sinon, et c'est le cas qui nous occupe, le problème ne peut être résolu que par itération ou par approximations successives. Nous avons utilisé cette dernière méthode.

L'expression précédente peut être transformée en une équation du second degré :

$$\left. \begin{aligned} m_{H^+}^2 \cdot \gamma_{\pm}^2 + m_{H^+} (\alpha m_{AB}^* \gamma_{\pm}^2 + K) - K \cdot m_{AH}^* &= 0 \quad (a) \\ \text{avec :} \quad \log \gamma_{\pm} &= \frac{-A \sqrt{\alpha m_{AB}^* + m_{H^+}}}{1 + \beta \sqrt{\alpha m_{AB}^* + m_{H^+}}} \quad (b) \end{aligned} \right\} \quad (7-4)$$

La connaissance du pH du tampon permet de calculer le pK de l'acide constitutif du tampon. On calcule d'abord $\gamma_{\pm}$ en supposant m_{H^+} négligeable dans (b) ; puis m_{H^+} à partir du pH, valeur qui reportée dans (b) conduit à une nouvelle valeur de $\gamma_{\pm}$; donc à une nouvelle valeur de m_{H^+} et ceci par approximations successives jusqu'à convergence sur m_{H^+} . On calcule alors le pK par la formule (7 - 3).

La connaissance du pK permet, réciproquement, de déterminer le pH. $\gamma_{\pm}$ calculé comme précédemment en supposant m_{H^+} négligeable dans (b) est reporté dans (a), permettant ainsi de calculer une première valeur de m_{H^+} ; cette valeur reportée dans (b)

conduit à une nouvelle valeur de $\gamma_{\pm}$ reportée dans (a) jusqu'à obtenir des valeurs constantes de m_{H^+} et $\gamma_{\pm}$ dans les limites de précision souhaitées.

Considérons maintenant la solubilité S d'un acide partiellement dissocié dans un solvant de faible autoprotolyse :

$$S = m_{A^-} + m_{AH} \quad (a)$$

m_{AH} est la solubilité vraie de la molécule.

D'autre part :

$$K = \frac{m_{A^-} \cdot m_{H^+}}{m_{AH}} \gamma_{\pm}^2 = \frac{m_{A^-}^2}{m_{AH}} \gamma_{\pm}^2 \quad (b) \quad (7-5)$$

avec

$$I = m_{A^-}$$

Si nous supposons connue la constante de dissociation K et la solubilité globale S , il est possible de calculer m_{AH} . On procède par approximations successives :

Partant de $m_{AH} = S$ et $\gamma_{\pm} = 1$ on calcule m_{A^-} dans (b), ce qui permet de déterminer m_{AH} dans (a) et $\gamma_{\pm}$; ces valeurs reportées dans (b) donnent de nouveau m_{A^-} , et ce jusqu'à convergence.

Il est aussi possible de faire rétrograder l'ionisation par addition d'une quantité m_{HX} d'acide fort.

On a alors :

$$S = m_{A^-} + m_{AH} \quad (a)$$

$$K = \frac{m_{A^-} (m_{HX} + m_{A^-})}{m_{AH}} \quad (b) \quad (7 - 6)$$

$$\text{et} \quad I = m_{HX} + m_{A^-} \quad (c)$$

le calcul peut être effectué par une méthode analogue à la précédente.

Données et résultats expérimentaux

On trouvera les principaux résultats obtenus aux pages indiquées ci-dessous :

1 - Mélanges eau-méthanol

- propriétés du solvant	tableau XXVI	p.197
- réversibilité aux ions H^+ de l'électrode de verre	figure 19	p.104
- constantes de dissociation :		
- de nitrophénols	tableau XI	p.119
- d'acides benzoïques	tableau XII	p.120
- effet de la teneur en méthanol sur la dissociation des acides	figure 28 à 34	Ch.III §. 1
- solubilités d'acides dans ces mélanges	tableau XXII	p.175
- évolution avec la composition du mélange des potentiels chimiques normaux et réels normaux de quelques acides et de leurs anions	tableau XXIII	p.183

2 - Méthanol

- propriétés du solvant	tableau XXVI	p.197
- cinétique de réponse de deux électrodes de verre	tableau IV	p. 74
- réversibilité de l'électrode de verre aux ions H^+	figure 18	p.102
- constantes de dissociation d'acides divers		
- nos résultats	tableau XIII	p.126
- comparaison avec les résultats d'autres auteurs	tableau XIV	p.128
- $\log K$ relatifs à l'acide benzoïque pour les acides benzoïques substitués	tableau XIX	p. 166
- variation de l'effet de milieu entre l'eau et le méthanol pour quelques acides et les anions correspondants	tableau XXIV	p.191

3 - Diméthylformamide

- propriétés du solvant tableau XXIV p.197
- l'électrode de verre
 - cinétique de réponse de diverses électrodes tableau VI p.84
 - figures 8 à 13 [Ch. II § . 2
 - stabilité et reproductibilité des indications [tableau VII p. 92
 - figure 14 p. 89
 - réversibilité aux ions H^+ figure 20 p.106
 - erreur alcaline figure 21 p.108
- solution tampons de pH
 - évolution du pH des tampons acide picrique-picrate tableau IX p.113
 - solutions étalons tableau X p.115
 - effet de sel sur le pH d'un tampon figure 27 p.132
- les acides
 - constantes de dissociation d'acides et de phénols
 - nos résultats tableau XV p.133
 - comparaison avec les valeurs données par d'autres auteurs tableau XVI p.135
 - mise en évidence des associations acides-anions par titrages conductométriques [figures 6 et 7 p. 69 70
 - constantes d'association acides-anions pour quelques acides tableau XVII p. 136

Chapitre II - Equilibres de dissociation et d'association
des acides en solution - Etude expérimentale et discussion .

L'objet originel de ce travail était, nous l'avons dit, d'obtenir un certain nombre de renseignements concernant la dissociation des acides dans des milieux de natures différentes, solvants protiques associés d'une part : le méthanol et ses mélanges avec l'eau, solvant aprotique d'autre part le diméthylformamide. Il convenait tout d'abord, de s'assurer que cet équilibre de dissociation est bien le seul à intervenir lorsque l'acide est mis en solution. Le fait semblait acquis en ce qui concerne les solutions acides dans le méthanol et les solvants hydrométhanoliques. La chose était moins claire dans le cas du diméthylformamide. Dans des solvants de nature voisine : acétone, acétonitrile certains auteurs avaient noté la présence d'associations entre les acides et les anions. L'examen des courbes de titrage conductométrique des solutions acides par une base faible fournit quelques indications en ce domaine. Nous rapportons tout d'abord un certain nombre de mesures effectuées dans l'acétone et l'acétonitrile pour éprouver et préciser cette méthode (p. 57 à 67). L'examen des courbes obtenues avec des solutions dans le diméthylformamide en est par la suite favorisé (p. 68). Certains acides se révèlent, nous le verrons, peu susceptibles de s'associer à leurs anions. Nous les utiliserons par la suite pour former les équilibres ioniques permettant de vérifier la nature correcte ou non du fonctionnement de cellules galvaniques dans le diméthylformamide.

L'essentiel des résultats rapportés : constantes de dissociation d'acide ou pH de tampons a été obtenu avec des cellules comportant une électrode de verre et une électrode au calomel. Nous analysons donc le fonctionnement de ces cellules dans les divers milieux étudiés (p. 72 à 108).

Les qualités attendues d'une électrode de verre sont la rapidité de sa réponse, la stabilité, la reproductibilité et la justesse de ces indications. Nous considérons donc les élec-

trodes de verre utilisées sous ces quatre aspects. Cette étude s'impose si l'on souhaite accorder quelque crédit aux résultats obtenus par la suite. La cinétique de réponse de l'électrode de verre a fait l'objet de peu d'études ; l'équilibre à l'électrode est pourtant, en milieu organique, assez souvent long à s'établir. Nous consacrons quelques pages (75 à 87) à l'examen des courbes de variation de la tension d'électrode avec le temps pour différentes électrodes commerciales plongées dans des solutions tampons dans le diméthylformamide. Dans le méthanol ou les mélanges eau-méthanol les électrodes courantes sont généralement rapides (p. 73). Stabilité et reproductibilité de la réponse d'une électrode déterminée dans un milieu donné sont de vérification facile (p. 88). La justesse des indications fournies par l'électrode de verre dépend de la réversibilité de cette électrode aux ions H^+ . On montre (p. 99) que la plupart des électrodes présentent cette qualité dans les solvants étudiés. Il convient enfin d'utiliser l'électrode dans une zone de pH où l'erreur alcaline est négligeable.

La validité des indications de l'électrode au calomel est liée à la constance de la tension de diffusion à la jonction entre la solution étudiée et la solution saturée de KCl. Nous sommes ici réduit aux supputations s'appuyant sur les théories développées précédemment et au calcul des tensions de diffusion dans différentes conditions (p. 91).

Une fois admise la validité des indications des cellules utilisées, il nous est possible dans un premier temps de déterminer le pH de quelques solutions tampons dans le diméthylformamide et d'établir ainsi une "échelle thermodynamique de pH " dans ce milieu (p.109), dans un deuxième temps de déterminer les constantes de dissociation dans les solvants étudiés. Les résultats obtenus dans les solvants eau-méthanol sont données p.115 à 123 ; ils concernent des nitrophénols et des acides benzoïques.

Les constantes de dissociation de nombreux acides : carboxyliques, thiolcarboxyliques, phosphoniques et de phénols sont données dans le méthanol (p.124). Puis nous rapportons des résultats concernant d'une part la dissociation, d'autre part l'association avec leurs anions de quelques acides en solution dans le diméthylformamide. Dans chaque cas une comparaison critique des valeurs obtenues avec celles données par d'autres auteurs est effectuée.

L'apport de ces résultats à la connaissance des propriétés des acides, des solvants et de leurs interactions réciproques fait l'objet du chapitre suivant.

1 - Etude de l'homoconjugaison des acides faibles par voie conductométrique dans l'acétone, l'acétonitrile et le diméthylformamide.

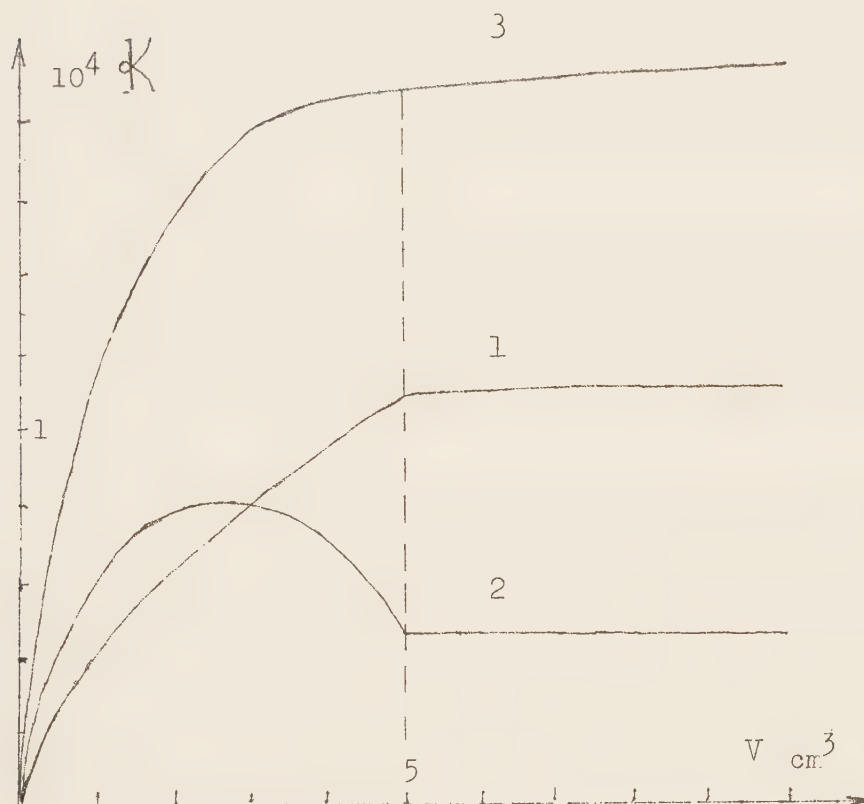
Nous avons noté p.38 l'existence de complexes du type AHA^- dans les milieux dipolaires aprotiques. La méthode de titrage conductométrique développée par CHANTOONI et KOLTHOFF (14) permet d'une façon simple et rapide d'étudier la formation de ces associations. Nous nous sommes limité à une étude qualitative dont le seul but était de connaître au moins sommairement l'aptitude à l'association des acides carboxyliques et des phénols dans le diméthylformamide, nous réservant de déterminer par la suite quelques constantes d'homoconjugaison par des méthodes potentiométriques.

Une étude générale des titrages conductométriques d'un acide faible par une base faible en milieu aprotique a d'abord été effectuée dans deux solvants exemplaires : l'acétone et l'acétonitrile (15). Des études effectuées simultanément par KOLTHOFF et ses élèves dans l'acétonitrile (16) et un peu plus tard par JASINSKI (17) dans l'acétone corroborent et précisent les résultats acquis.

La fig. 1 présente les principaux types de courbes obtenues lors du titrage d'un acide faible par une base faible dans un solvant dipolaire aprotique. Ces exemples proviennent de mesures effectuées par nous-même dans l'acétone à 25°C. Sur ces courbes nous avons porté la conductance spécifique en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en fonction du volume de titrant versé V , en cm^3 ; les conductances mesurées étant préalablement corrigées (ramenées au volume initial). Rappelons que dans l'eau on aurait une courbe assez voisine du type (1) et essayons d'expliquer la forme de ces courbes.

Fig. 1 - Types de courbes de titrage conductométrique d'acides faibles $10^{-2}N$ par une base faible $10^{-1}N$ dans l'acétone .

- (1) Dinitro-2,6 phénol par la triéthylamine
- (2) Ac. Dinitro-2,4 benzoïque par la diéthylamine
- (3) Dinitro-2,4 phénol par la triéthylamine .



(1) La conductivité croît lors de la formation du sel A^-BH^+ , puis reste stationnaire après la neutralisation totale. Le processus de neutralisation est du même type que dans l'eau, c'est à-dire que la constante d'association acide-anion est ici négligeable compte tenu de la précision de la méthode.

(2) La conductivité croît rapidement, puis décroît avant de se stabiliser. La courbe a généralement une forme en cloche avec un maximum voisin du point de demi-neutralisation (Notons que l'allure de la courbe après le point de neutralisation est assez variable, suivant l'acide et la base considérés ; nous avons ici choisi le cas le plus simple) . La première partie de la courbe correspondrait à la formation du sel AHA^-BH^+ . Au delà du point de demi-neutralisation la quantité de sel AHA^-BH^+ décroît fortement ; au point de neutralisation, il n'y a que du sel A^-BH^+ .

Entre ces deux cas limites les courbes expérimentales peuvent présenter toutes les formes possibles; en particulier dans le type (3), il n'existe pas de maximum mais la courbe reliant l'origine au point de neutralisation présente une convexité importante.

L'intensité du maximum dépend de la différence de conductivité entre les solutions des sels AHA^-BH^+ et A^-BH^+ . Interviennent donc dans la forme des courbes, non seulement la constante d'homoconjugaison de l'acide, mais encore la constante de dissociation des sels formés, les mobilités des deux anions et du cation, les concentrations en acide et en base des deux solutions, et éventuellement la constante d'association base-cation. KOLTHOFF a donné une analyse assez complète des courbes ainsi obtenues permettant de dégager au moins approximativement l'influence de ces divers facteurs (18).

Les conclusions de notre étude dans l'acétone et l'acé-
tonitrile sont les suivantes :

1 - La plupart des acides quelle que soit leur fonction chimique présentent des associations notables dans ces milieux. Nous avons pu le constater pour des acides carboxyliques, des phénols, des thiophénols, des acides arsoniques. Quelques exemples de courbes obtenues sont donnés sur la figure 2. D'autres auteurs ont obtenu des courbes d'allure similaire pour des acides minéraux (19), des acides sulfoniques (17).

2 - La nature de la base utilisée comme titrant conditionne très fortement la mise en évidence des associations. Quelques études des courbes de titrage par différentes bases à concentration équivalente d'une solution acide de concentration donnée ont été effectuées dans les deux solvants. Les courbes des figures 3 et 4 traduisent quelques-uns des résultats acquis. Dans le tableau 1, nous groupons les rapports des conductances spécifiques au point de demi-neutralisation et au point de neutralisation pour un même acide en solution $10^{-2}M$ titré par une base en solution $10^{-1}M$, le tout en solution dans l'acétone. On voit que ce rapport, comme la valeur du maximum de la courbe est essentiellement fonction de la base utilisée et de l'acide titré.

Compte-tenu des diverses expériences effectuées, il nous a semblé que les bases les plus propres à mettre en évidence les associations sont les amines aliphatiques à chaînes courtes, secondaires ou tertiaires. JASSINSKI, utilisant d'autres bases (17) parvient à des conclusions d'un autre ordre; les bases primaires aliphatiques donneraient des sels plus fortement dissociés.

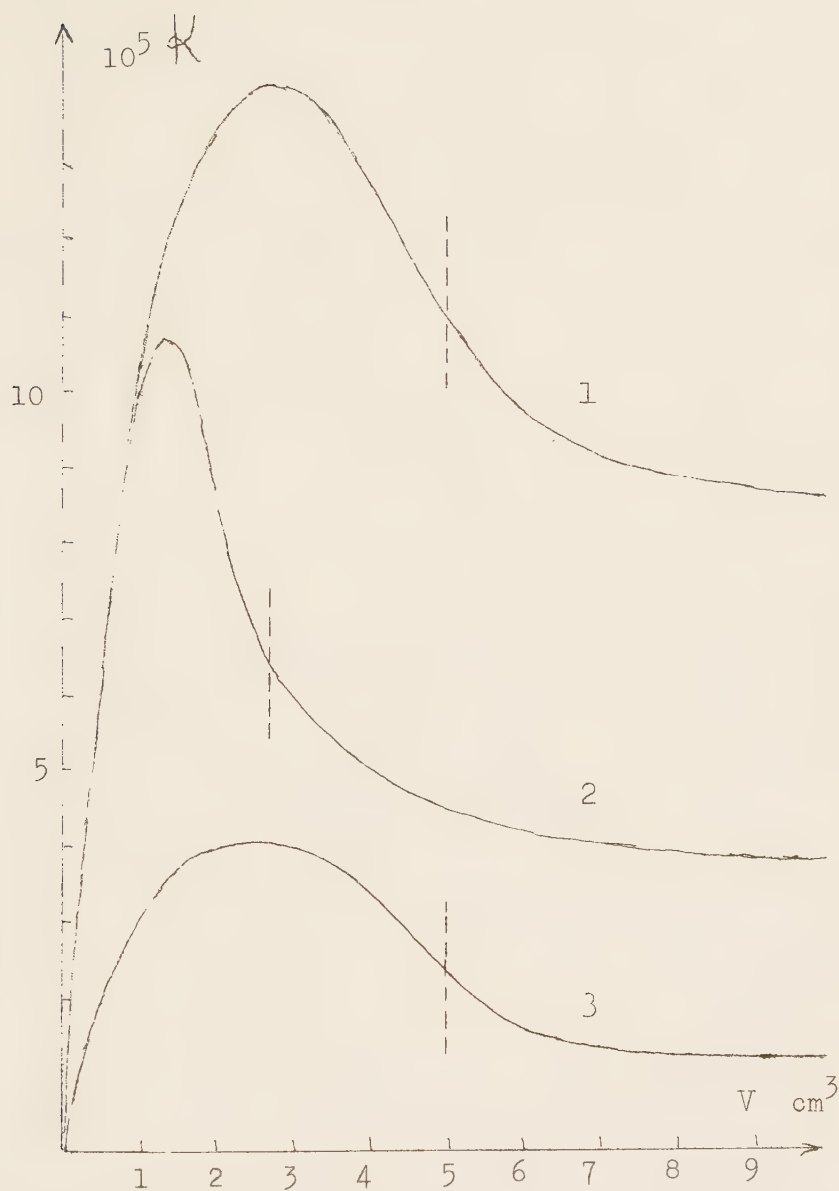


Fig. 2 - Titrages conductométriques dans l'acétone .

- 1 - dinitro-2,5 phénol 0,01 M par diisopropylamine 0,1M
- 2 - acide benzène arsonique 0,0054 M par triéthylamine 0,01 M
- 3 - acide chloro-2, nitro-5 benzoïque 0,01 M par triéthylamine 0,1 M

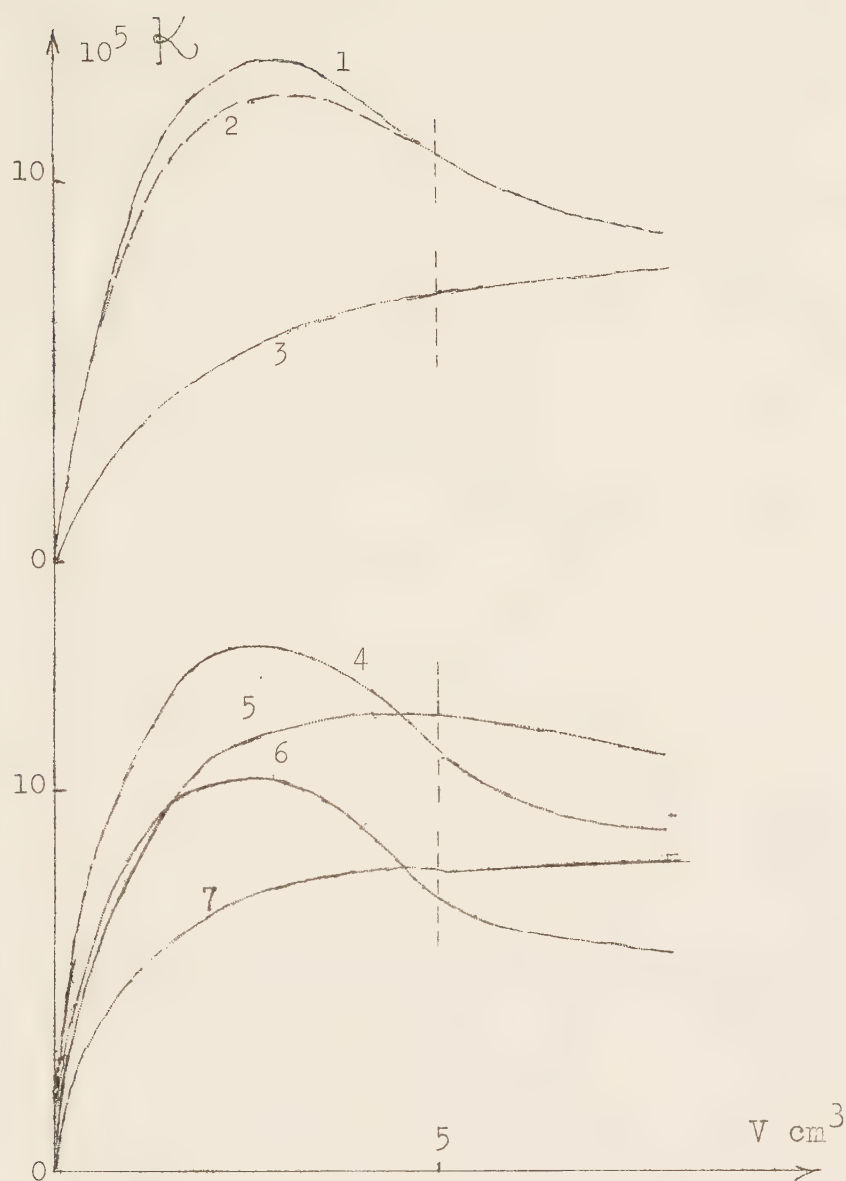


Fig. 3 - Titrage d'une solution $10^{-2}N$ de dinitro-2,5 phénol dans l'acétone par une solution $10^{-1}N$ de :

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| (1) diéthylamine | (5) tri-N propylamine |
| (2) di-N-propylamine | (6) terbutylamine |
| (3) diméthylbenzylamine | (7) diphénylguanidine . |
| (4) diisopropylamine | |

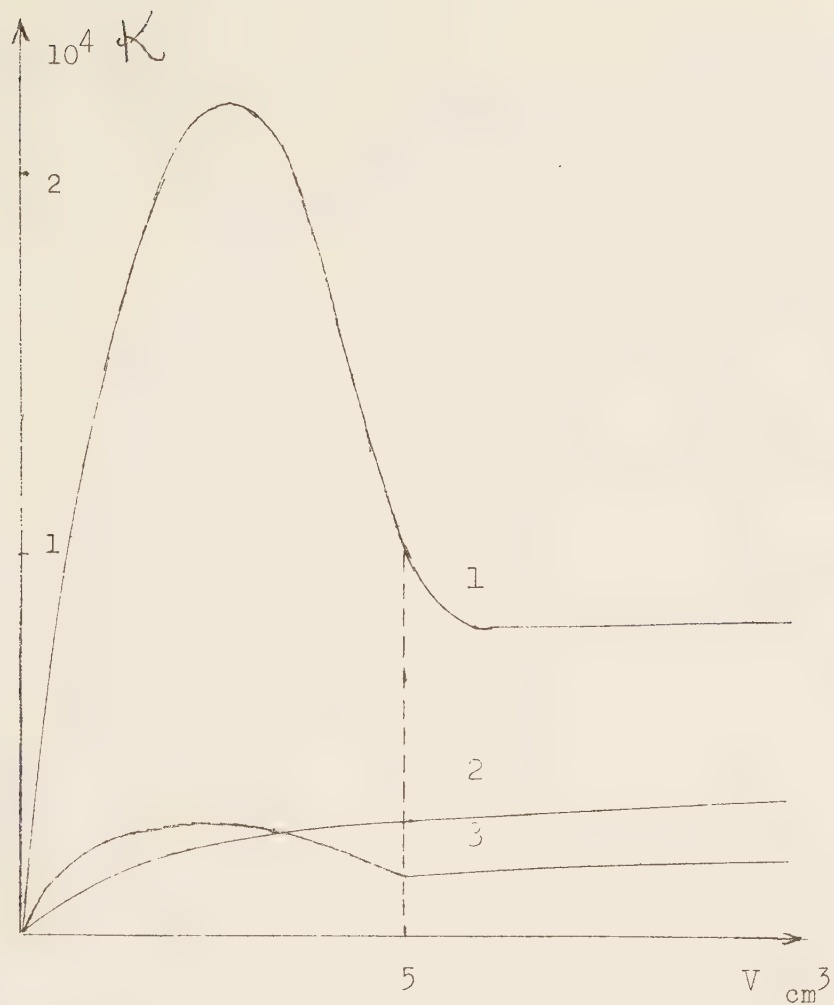


Fig. 4 -- Titrage conductométrique d'une solution $10^{-2}M$ en acide chloro-2, nitro-4 benzoïque par :

- 1 - la triéthylamine, 2 - la pyridine,
 3 - la diphénylguanidine .
 (solution $10^{-1}M$ dans l'acétonitrile)

Tableau I - Rapport des conductances spécifiques au point de demi-neutralisation et au point de neutralisation correspondants au titrage par différentes bases des acides suivants (solvant acétone, température 25° C).

bases titrantes	ac. Dinitro-2,4 benzoïque	dinitro-2,5 phénol
tri-N-propylamine	2,30	0,96
diméthylbenzylamine	1,54	0,81
diéthylamine	1,89	1,25
di-N propylamine	1,83	1,15
di-iso propylamine	2,57	1,28
terbutylamine		1,44
triéthylamine	2,34	1,18
diphénylguanidine		0,91

3 - Il semble que les associations acides-anions puissent être négligées dans le cas de certains acides relativement forts ; c'est le cas de phénols ou de thiophénols présentant une délocalisation électronique importante. Nous groupons dans le tableau II, les résultats obtenus avec quelques phénols en solution dans l'acétone et l'acétonitrile ; le caractère associé est noté par A, le caractère non associé par N.A. ; les titrages ont été effectués avec la même base, la triéthylamine. Dans ce tableau, la force des acides est liée à leur pK_A dans le méthanol, seul milieu où pour des raisons de solubilité, nous possédons (voir p.126) toutes les constantes de dissociation.

Tableau II - Etude par titrage conductométrique de l'association des phénols dans l'acétone et l'acétonitrile.

Phénols	pK_A méthanol	acétone	Acétonitrile
trinitro-2,4,6 phénol	3,72	N.A.	N.A.
dibromo-2,6 nitro-4 phénol	7,31	N.A.	N.A.
dichloro-2,6 nitro-4 phénol	7,40	N.A.	N.A.
dinitro-2,6 phénol	7,64	N.A.	N.A.
dinitro-2,4 phénol	7,75	A.	A.
pentabromophénol	8,79	A.	A.
dinitro-2,5 phénol	8,98	A.	A.
triiodo-2,4,6 phénol	9,94	A.	A.
tribromo-2,4,6, phénol	10,10	A.	A.

Si l'on se réfère à leur acidité dans l'eau, il semblerait que des phénols, acides plus faibles que certains acides carboxyliques, soient moins fortement associés que ces acides ; il convient de constater cependant, comme le montre le tableau III et compte tenu du petit nombre de résultats connus, que l'ordre des pK_A dans l'acétonitrile est bien conforme à l'évolution de l'association dans ce même solvant.

Tableau III - pK dans l'acétonitrile et associations acides-anions.

acides	pK_A acétonitrile	associations
acide picrique	11,0 ^a	N.A.
dibromo-2,6 nitro-4 phénol	14,0 ^b	N.A.
dichloro-2,6 nitro-4 phénol	14,3 ^b	N.A.
dinitro-2,4 phénol	15,3 ^b	A.
dinitro-3,5 benzoïque	16,9 ^c	A.
p- nitrobenzoïque	18,7 ^c	A.

a- ref. 20 ; b- ref. 21 ; c- ref. 22

Les exceptions que nous avons pu déceler sont le fait d'acides présentant un groupement hydroxyle ou carboxyle en α ou en ortho ; ainsi l'acide salicylique et les acides salicyliques substitués qui ne présentent pas, autant que permet d'en juger cette méthode, d'associations ; ainsi l'acide maléique peu associé, alors que l'acide fumarique l'est fortement, comme il apparaît sur la figure 5 .

L'existence des associations acides-anions dans certains milieux peut être justifiée par la faiblesse des interactions entre les anions et le solvant, interactions auxquelles se substituent des interactions entre anions et acides et ceci malgré l'importance de la concentration des molécules de solvant par rapport à celle des molécules d'acides, et la force des interactions entre molécules d'acides et milieu solvant.

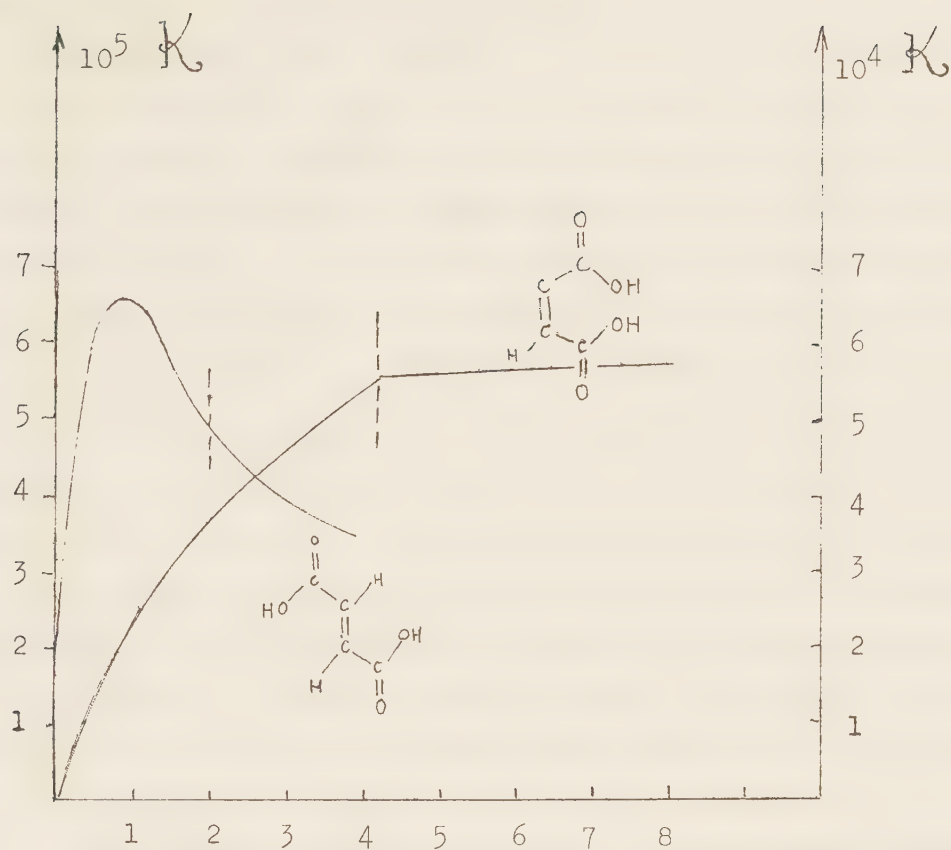


Fig. 5 - Dosages de solutions d'acides maléique (échelle de droite) et fumarique (échelle de gauche) par le triéthylamine dans l'acétonitrile.

Les interactions acides-anions peuvent être en première analyse, et l'on possède de cela quelques preuves spectroscopiques (14), assimilées à des liaisons hydrogène entre l'oxygène ou le soufre de l'anion et l'hydroxyle. La force de ces liaisons doit décroître, lorsque décroît la densité électronique sur l'oxygène de l'anion ; cette densité électronique est faible pour des anions correspondant à des acides organiques relativement forts. Dans le cas des acides possédant un groupement hydroxyle en α ou en ortho, il semble qu'intervient plutôt la chélation de l'anion que son association avec une autre molécule d'acide. Il semble aussi qu'interviennent les possibilités de solvatation de l'anion par le milieu autres que par liaison hydrogène, par exemple les possibilités d'interactions liées aux polarisabilités réciproques de l'anion et des molécules de solvants. Il n'est donc pas surprenant que dans l'acétonitrile, par exemple, des anions fortement polarisables comme le picrate ne soient pas associés, alors que le chlorure provenant d'un acide plus fort, mais anion moins polarisable, le soit.

Nous exposerons maintenant les résultats obtenus dans l'étude des solutions acides dans le DMF, résultats utilisés par la suite dans ce travail. Les dosages de ces solutions acides dans le diméthylformamide ont été effectués avec une solution de triéthylamine dans ce milieu. Nous n'avons jamais obtenu de courbes du type (2) (figure 1), mais seulement des types (3) ou (1). Il n'est pas possible toutefois de se tromper sur la signification des courbes de type (3) obtenues comme en témoignent les mesures dont rend compte la figure 6. Sur cette figure on peut comparer la courbe de dilution du dinitro-2,4 benzoate de triéthylammonium à la courbe de titrage de l'acide dinitro-2,4 benzoïque par la triéthylamine à concentration équivalente ; la nature différente des portions de ces courbes comprises entre l'origine et le point

Fig. 6 - Titrage de l'acide dinitro-2,4 benzoïque
 $10^{-2}N$ par la triéthylamine $10^{-1}N$

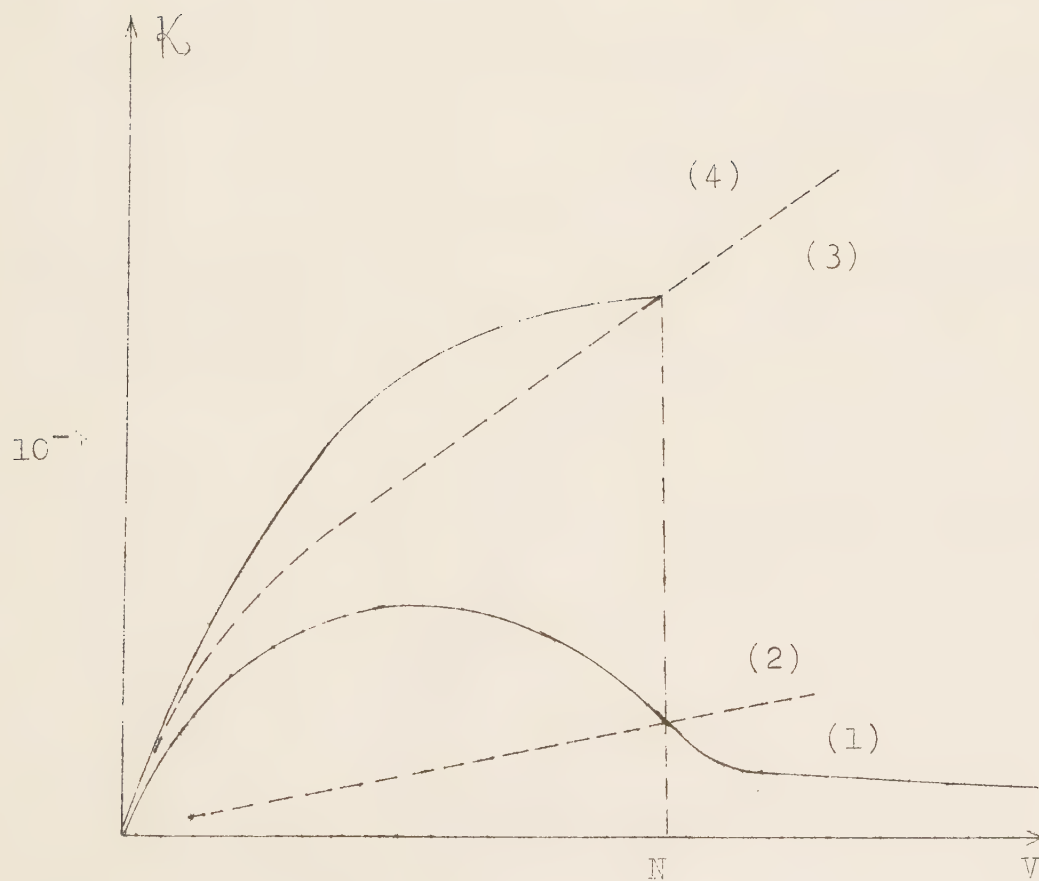
(1) dans l'acétone

(3) dans le diméthylformamide

et dilution du dinitro-2,4 benzoate de
 triéthylammonium en solution $10^{-1}N$

(2) dans l'acétone

(4) dans le diméthylformamide



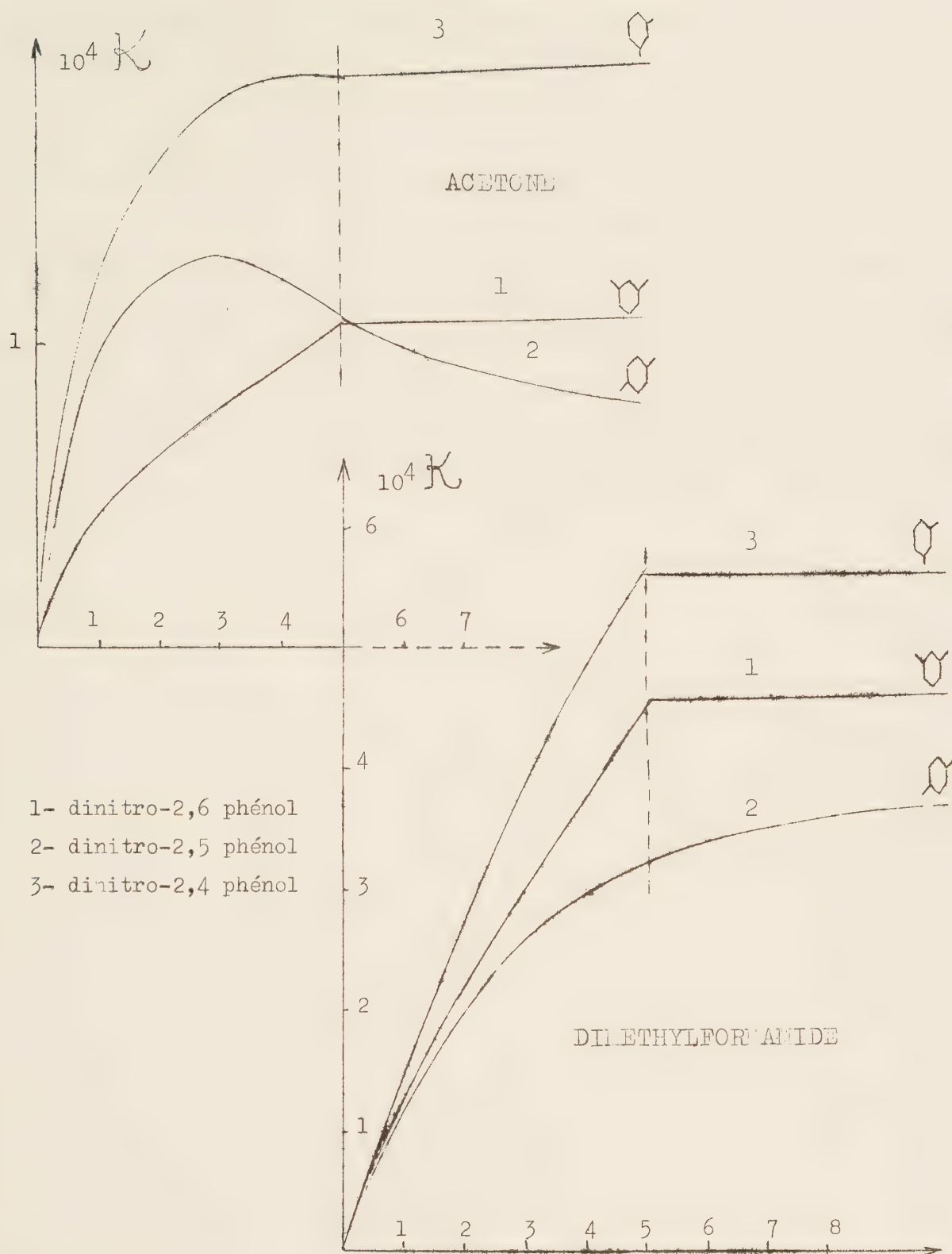


Fig. 7 - Comparaisons entre les courbes de titrages conductométriques de dinitrophénols par la triéthylamine dans l'acétone et le diméthylformamide à concentrations équivalentes .

de neutralisation souligne l'existence d'ions différents en solution dans les deux cas.

Il semble donc que l'association soit plus faible, ou moins perceptible par cette technique dans le diméthylformamide que dans l'acétone ou l'acétonitrile. Cela apparaît très nettement sur la figure 7 où nous comparons les courbes de titrage obtenues dans des conditions identiques de 3 dinitrophénols dans l'acétone d'une part, le diméthylformamide d'autre part. Dans ce dernier solvant, il semble que l'homoconjugaison soit négligeable pour des phénols acides plus forts que le pentabromophénol ; tous les acides carboxyliques étudiés (uniquement des acides benzoïques substitués) présentent, hormis les ortho hydroxy, des associations notables.

2 - Etude pratique de quelques cellules avec transport comportant une électrode de verre et une électrode de référence dans l'eau, le méthanol, le diméthylformamide et les solvants eau-méthanol.

Toutes les cellules utilisées comportent une électrode de verre et une électrode de référence, leurs types sont décrits p. 21 .

Nous étudierons tout d'abord :

La cinétique d'équilibre à l'électrode de verre :

Toutes les électrodes commerciales sont des systèmes électrochimiques rapides en solution aqueuse. Les nombreuses mesures effectuées au laboratoire dans les mélanges hydroorganiques les plus divers ainsi que les résultats publiés par de nombreux auteurs montrent qu'il en est probablement de même dans les mélanges d'eau et de solvants organiques. Ainsi avec l'électrode RADIOMETER de type B ou l'électrode TACUSSEL de type AB l'équilibre est rapidement atteint dans les mélanges d'eau et de méthanol, d'éthanol (23), d'isopropanol, de butanol, de terbutanol, d'acétone, d'acétonitrile, de diméthylsulfoxyde, de diméthylformamide (24) Nous avons pu noter que l'électrode BECKMAN " d'usage général " présente les mêmes propriétés dans les mélanges eau-méthanol et eau-éthanol.

Le comportement des électrodes de verre en milieu organique pratiquement anhydre est parfois moins satisfaisant. Nous pouvons faire état des constatations suivantes effectuées par différents expérimentateurs au laboratoire :

L'électrode RADIOMETER de type B semblerait fonctionner comme un système électrochimique rapide dans l'éthanol (R. THUAIRE), l'acétone (F. AUFAUVRE - 25), mais non dans le diméthylsulfoxyde (H. GILLET). Récemment nous avons obtenu

des résultats pratiquement instantanés et stables (dérive inférieure à 1mV en 4 h.) en utilisant cette électrode dans l'hexaméthylphosphortriamide.

Nous avons pu constater que les électrodes de verre TACUSSEL de type B (verre Corning 015) à remplissage de solvant organique, solvant identique à celui de la solution étudiée, atteignaient rapidement leur potentiel d'équilibre dans l'acétonitrile (fait déjà noté par DESBARRES, RADOZ-LANBLING et TACUSSEL (26), le méthanol, le diméthylformamide (du moins dans des solutions pas trop basiques); THUAIRE a constaté par contre que la stabilité était très lentement atteinte avec certaines solutions dans l'éthanol.

Toutes ces remarques imposaient une étude plus précise de la cinétique d'établissement du potentiel de ces électrodes dans les milieux où nous désirions les utiliser : le méthanol et le diméthylformamide.

Les objectifs de cette étude étaient essentiellement pratiques : déterminer les propriétés de l'électrode de verre et de la solution qui imposent un fonctionnement plus ou moins rapide de l'électrode de verre en solvant organique. Les expériences effectuées ne nous permettent pas, pour l'heure, de donner à ce problème une solution aussi générale que nous l'aurions souhaitée. Elles nous ont conduit cependant à utiliser certaines électrodes plutôt que d'autres dans les études entreprises et à certaines considérations de caractère limité concernant le fonctionnement de l'électrode de verre en l'absence d'eau. L'une des difficultés rencontrées est la nature imprécise des renseignements fournis par les constructeurs sur la composition chimique et les propriétés physiques des électrodes utilisées.

Dans le méthanol, nous avons étudié seulement deux électrodes : l'électrode RADIOMETER 2025 B, électrode au lithium,

dont le remplissage est constitué par une solution tampon aqueuse de pH 6,35 environ, l'électrode TACUSSEL MeOH B, électrode au sodium (verre Corning 015) dont le remplissage est constitué par une solution tampon dans le méthanol.

Ces deux électrodes se sont révélées rapides ; le potentiel d'équilibre des électrodes est atteint en moins d'une minute dans tous les tampons étudiés. Les mesures sont effectuées dans les conditions suivantes : l'électrode au calomel trempe dans la solution suffisamment longtemps pour que son potentiel d'équilibre soit atteint avant la mesure ; les électrodes de verre sont placées environ une heure dans le méthanol pur, puis plongées dans la solution ; le potentiel est alors mesuré à intervalles de temps réguliers. Nous donnons dans le tableau IV, les résultats obtenus dans le tampon acide benzoïque-benzoate de lithium de pH approximatif 9,2 dans le méthanol. On notera que l'électrode au lithium est plus rapide dans ce tampon, pour autant que permet d'en juger la précision des moyens de contrôle mis en oeuvre.

Tableau IV - Etablissement du potentiel de deux électrodes de verre dans un tampon acide benzoïque ($10^{-2}M$), benzoate de lithium ($10^{-2}M$) dans le méthanol

temps	électrode RADIOMETER B			électrode TACUSSEL MeOH B	
	essai 1	essai 2	essai 3	essai 1	essai 2
0	9 mV	7,5	10	145	155
15"			9	140	147
30"	8,5	8	8,5	139	143
45"			8	138	139
60"	8	8	8	137	137
75"				137	137
2'	8	8	8	137	137

Les différents types d'électrodes de verre dont nous avons étudié le comportement dans le diméthylformamide sont groupés dans le tableau V. La résistance des électrodes est parfois donnée par le constructeur (*) ; sinon elle a été déterminée à 25° C dans le diméthylformamide. Pour ce faire, nous avons mesuré la résistance de la chaîne : électrode de référence-solution-électrode de verre et considéré comme négligeables les résistances des deux premiers termes. On doit annuler la différence de potentiel entre les deux électrodes ; ce résultat est obtenu grâce à l'emploi de tampons, additionnés, quand cela est nécessaire, d'un peu d'acide ou de sel.

Sont indiqués aussi dans le tableau V, la composition chimique des verres, la gamme de pH recommandée pour l'usage dans l'eau, ainsi que le pH correspondant au potentiel 0, pH sensiblement identique au pH de la solution interne pour toutes ces électrodes de faible asymétrie.

L'électrode de verre TACUSSEL DMF B est constituée ainsi : l'électrode interne est une électrode au calomel du même type que celle utilisée dans la réalisation de nos piles ; le remplissage du bulbe présente la composition suivante (27) : diméthylformamide 100 ml, KCl lg., Hg_2Cl_2 saturé, tartrate acide de potassium saturé ; le bulbe est en verre Corning 015 (Na_2O 22%, CaO 6%, SiO_2 72 %).

Tableau V - Caractéristiques de quelques électrodes de verre commerciales étudiées dans le diméthylformamide.

	Résistance	Composition chimique	pH d'usage (sol. aqueuse).	pH correspondant au potentiel 0.
TACUSSEL DMF B	245 M Ω	Na ₂ O, CaO, SiO ₂	0-12	10,6 (DMF)
TACUSSEL A B	106 M Ω	Na ₂ O, CaO, SiO ₂	0-12	1,8 (eau)
TACUSSEL T B	inconnue	Na ₂ O, CaO, SiO ₂	0-12	7,00 (")
BECKMAN 4990-83	230 M Ω	Li ₂ O, BaO, SiO ₂	0-10	7,0 (")
METHROM type EA-X	400 M Ω (*)	Li ₂ O, CaO, SiO ₂	0-10	7,0 (")
RADIOMETER type B	200 M Ω (*)	Li ₂ O, ??, SiO ₂	0-14	6,3 (")

L'élément interne des autres électrodes est constitué par une électrode Ag-AgCl trempant soit dans une solution d'acide chlorhydrique (TACUSSEL AB) soit dans une solution tampon ; le pH de ces tampons voisin de 7 semble indiquer qu'il s'agit de tampons aux phosphates ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$).

Deux séries de mesures ont été conduites, l'une avec des électrodes sans préparation, l'autre avec des électrodes conservées en milieu acide. Dans le premier cas l'électrode DMF B séjourne dans le DMF pur avant la mesure ; les électrodes à remplissage aqueux sont rincées abondamment à l'eau distillée, puis séchées. Dans le second cas, les électrodes de verre séjournent dans une solution d'acide picrique environ 0,1N dans le diméthylformamide ; elles sont rincées avec le solvant pur juste avant la mesure.

Dans tous les cas l'électrode au calomel trempe déjà dans la solution à l'origine des temps. Les tampons utilisés

sont décrits ci-dessous. Les pH donnés ici reliés à l'échelle d'activité molaire dans le diméthylformamide ne sont qu'approximatifs; nous justifierons plus loin de leur valeur de pH.

pH 3,1 : acide picrique $10^{-3}N$, picrate de potassium $10^{-3}M$

pH 5,8 : dichloro-2,6 nitro-4 phénol $10^{-2}N$, sel de tétrabutylammonium $10^{-2}M$

pH 7,9 : acide salicylique $10^{-2}N$, salicylate de sodium $10^{-2}M$.

pH 9,8 : picrate de diphénylguanidinium $10^{-2}N$, diphénylguanidine $10^{-2}N$

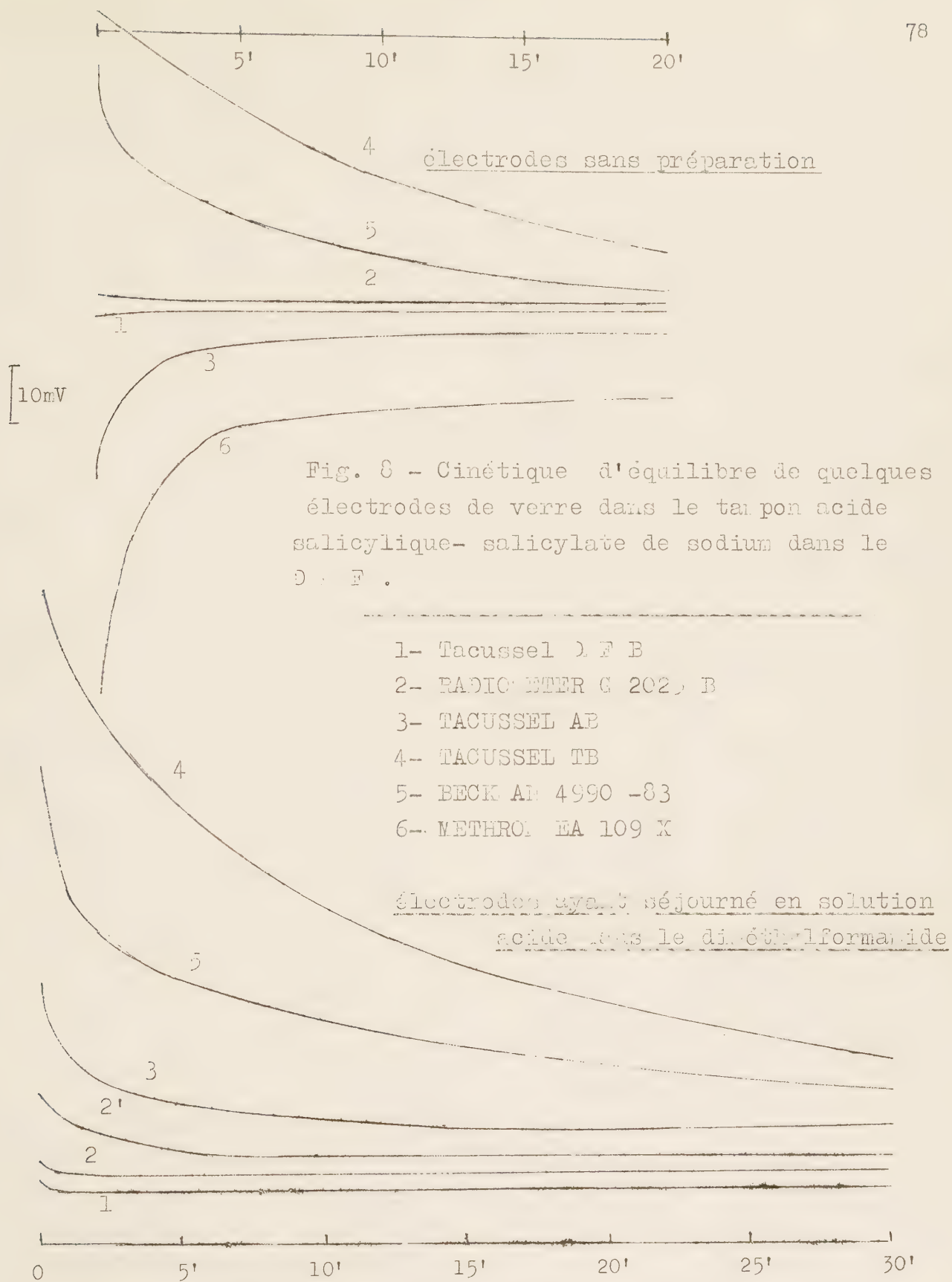
pH 12,5 : en prépare une solution $10^{-2}N$ en acide diéthylbarbiturique et en son sel de sodium ; le sel n'étant pas totalement soluble, la solution saturée est filtrée.

pH 13,3 : acide diéthylbarbiturique $10^{-3}N$, diéthylbarbiturate de sodium $10^{-3}M$

pH 14,1 : acide diéthylbarbiturique $10^{-3}N$, diéthylbarbiturate de lithium $10^{-3}M$

Les résultats obtenus sont groupés sur les figures 8 à 10. On peut constater que quel que soit le milieu étudié certaines électrodes sont rapides d'autres lentes. Pour une électrode déterminée l'évolution de la cinétique avec le pH du tampon ne présente pas de discontinuité. Le sens même de cette évolution dépend de l'électrode (fig. 9).

Il est intéressant de comparer le fonctionnement des trois électrodes TACUSSEL, électrodes dont les bulbes présentent la même constitution (verre Corning 015) et différent simplement par la nature du remplissage. L'électrode à remplissage de DMF est la plus rapide ; l'électrode AB dont le remplissage est constitué par une solution d'acide chlorhydrique dans l'eau atteint son équilibre beaucoup plus rapidement que l'électrode TB remplie d'une solution tampon à pH 7.



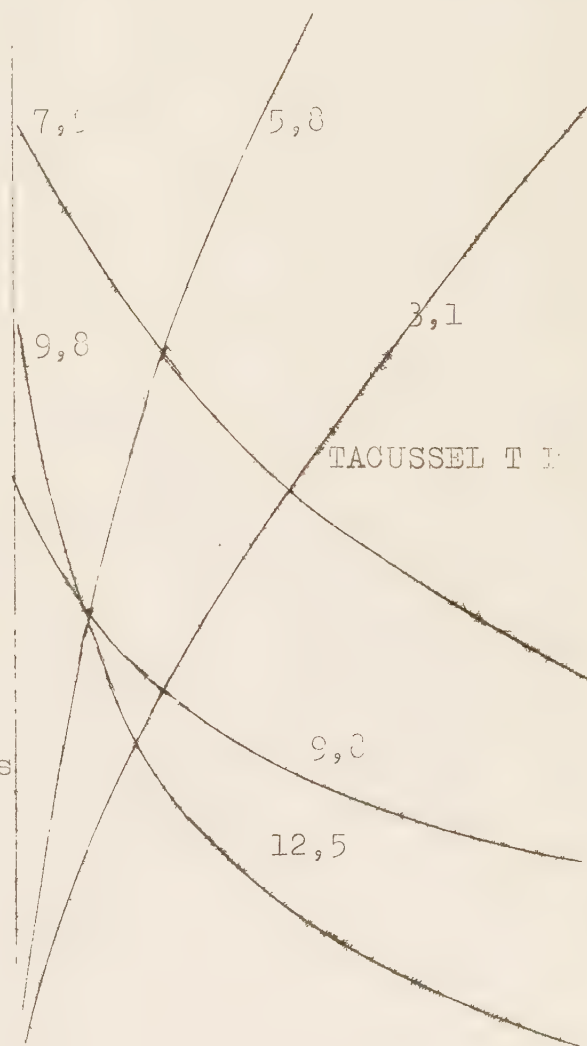
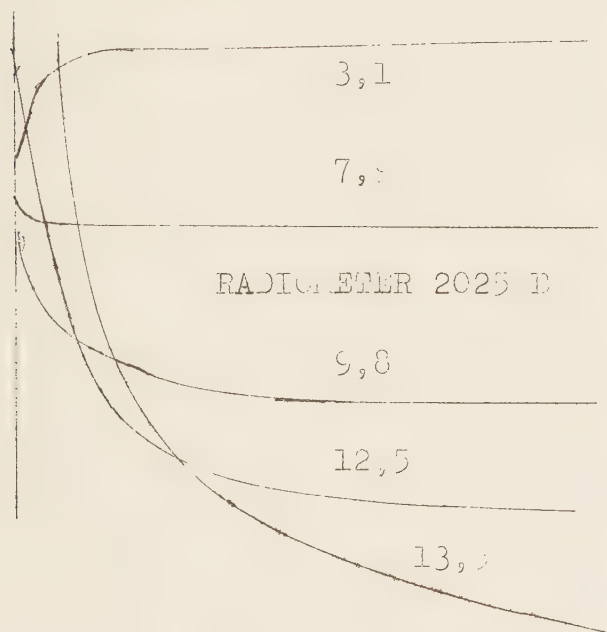
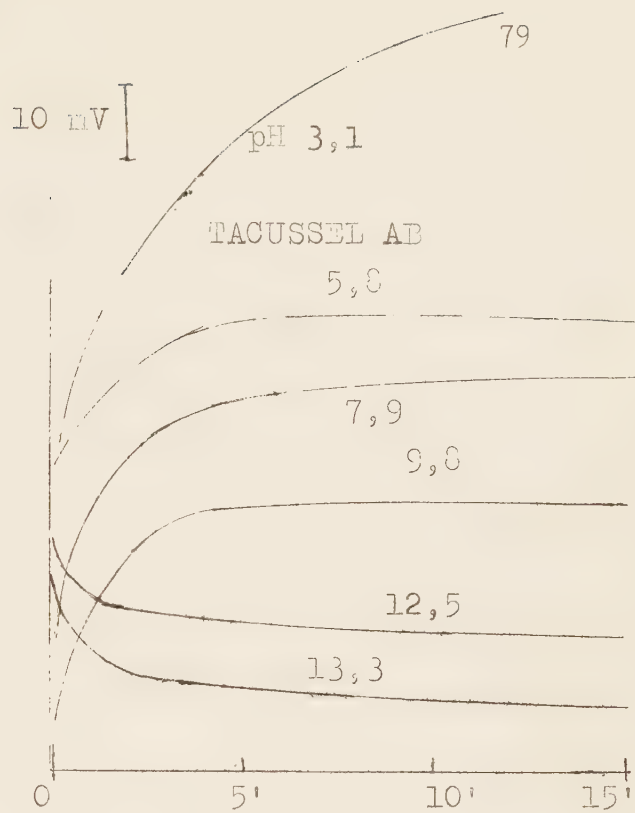
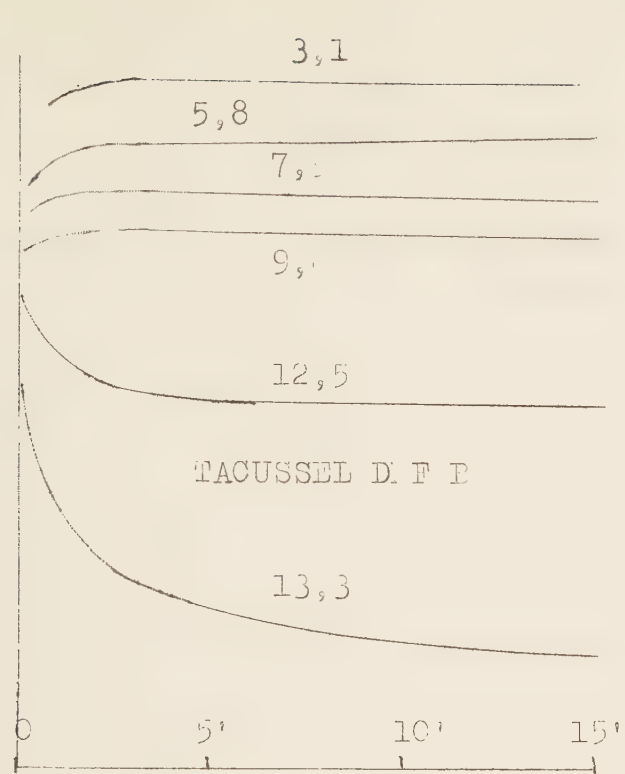
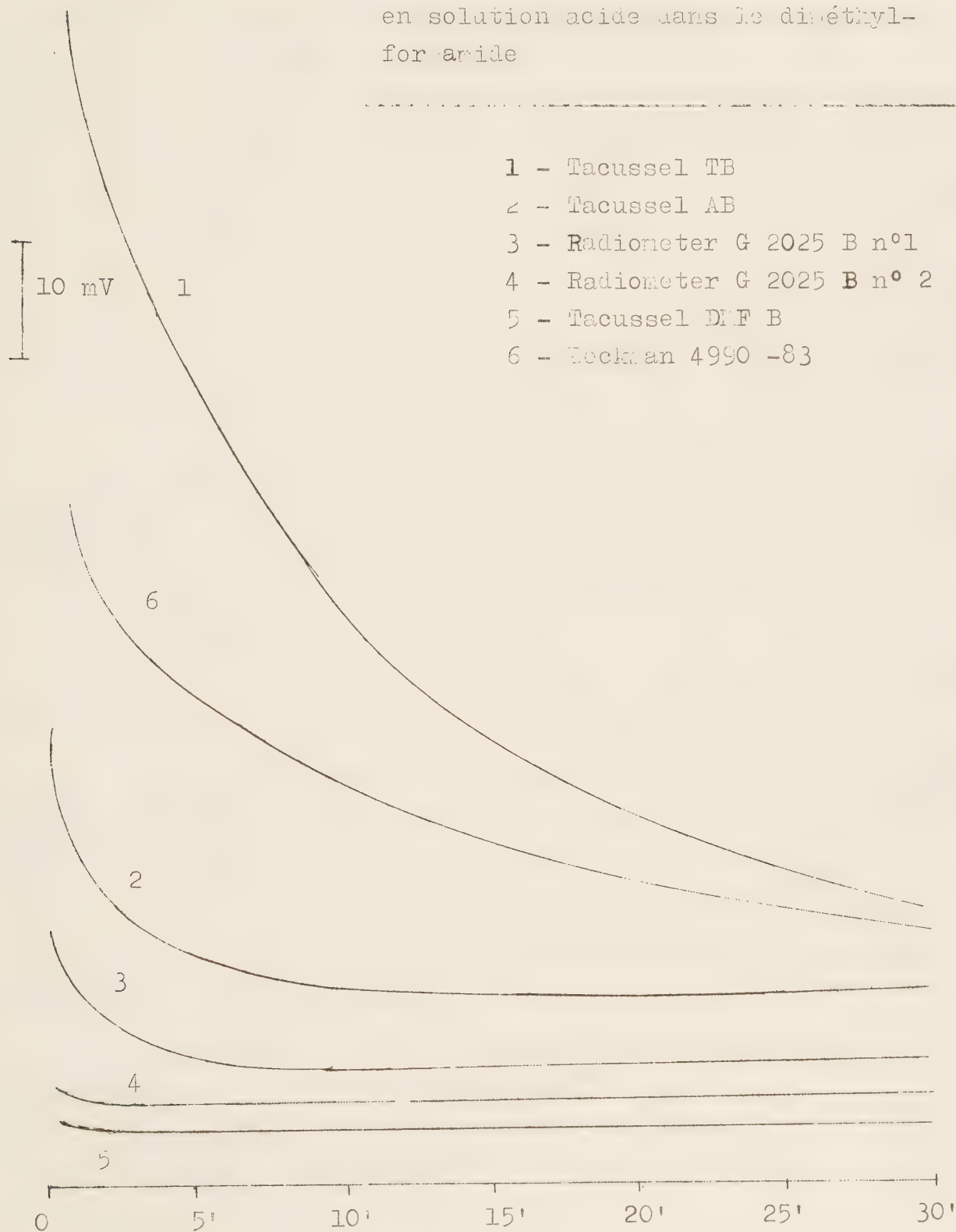


Fig. 9 - Etablissement du potentiel de diverses électrodes de verre dans différents tampons de pH dans le diméthylformamide .
(électrodes sans préparation)

Fig. 10 - Tampon acide salicylique - salicylate de sodium - Electrode ayant séjourné en solution acide dans le diméthylformamide



L'activité des ions H^+ dans la solution interne a donc une influence déterminante sur la cinétique d'établissement du potentiel. La nature du verre semble aussi avoir un effet non négligeable. L'électrode RADIOMETER B en verre au lithium présente en solution aqueuse une très faible erreur alcaline, c'est aussi l'électrode la plus rapide dans le diméthylformamide. Les trois électrodes à remplissages aqueux probablement identiques : TACUSSEL AB, BECKMAN et METHROM EA-X atteignent toutes trois lentement leur équilibre, mais d'une façon différente.

On notera enfin, (fig. 10) que le séjour en milieu acide dans le diméthylformamide améliore nettement le fonctionnement de ces électrodes dans le tampon le plus basique (acide diéthylbarbiturique, sel de lithium).

Nous avons repris ces mesures pour déterminer dans quelle mesure la théorie de la cinétique d'établissement du potentiel à l'électrode de verre de RECHNITZ et HAMEKA pouvait rendre compte du comportement de cette électrode en présence de solutions tampons dans le diméthylformamide. Nous avons donné p.34 un bref exposé de cette théorie.

Insistons sur le fait qu'elle considère la cinétique de passage de l'ion à la surface du verre comme déterminante.

Nous avons utilisé à nouveau les électrodes TACUSSEL DMF B, TACUSSEL AB, RADIOMETER B ainsi qu'une électrode TACUSSEL SaB. Toutes ces électrodes séjournant en solution acide dans le DMF avant chaque mesure (tampon acide picrique-picrate de potassium) ; pour la mesure, le bulbe est placé en contact avec un papier filtre, puis l'électrode est introduite dans le tampon étudié. Les tampons suivants ont été utilisés :

Dichloro-2,6 nitro-4 phénol, sel de potassium ($10^{-2}M$) de	pH 5,6
acide salicylique, sel de sodium ($10^{-2}M$) de	pH 7,9
ortho-nitrophénol, sel de potassium ($10^{-2}M$) de	pH 12,0
acide diéthylbarbiturique, sel de sodium ($10^{-3}M$) de	pH 14,3

Le potentiel $\mathcal{U}_{\infty}$ correspond à un potentiel invariant durant 1h. Toutes ces mesures sont effectuées à 25°C.

L'essentiel des résultats acquis est présenté sur la figure 11. La relation (5-1) impose une variation du terme $\log (\mathcal{U}_{\infty} - \mathcal{U}_t)$ linéaire avec le temps :

$$\log (\mathcal{U}_{\infty} - \mathcal{U}_t) = -\gamma t / 2,303 + \text{cte} \quad (5 - 4)$$

Pour une électrode déterminée et une certaine concentration en ions hydrogène, il est possible de déterminer γ si l'on obtient des droites. En première approximation, c'est généralement le cas, compte tenu d'un raccordement intervenant dans les premières minutes. L'électrode RADIOMETER présente cependant un comportement s'écartant nettement de cette règle à pH 14,3.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau VI ; la variation de γ semble assez désordonnée ; la relation (5 - 2) n'est pas vérifiée : les constantes de réponse spécifique ne varient pas linéairement avec la concentration de H^+ dans la solution.

Pour l'électrode DMF B étudiée, cette constante de réponse spécifique passe par un minimum, au voisinage de la valeur pH_0 , valeur du pH de la solution pour laquelle le potentiel de l'électrode s'annule ; l'équilibre s'établirait donc plus rapidement en milieu acide ou en milieu basique que pour un pH correspondant à la neutralité de l'électrode.

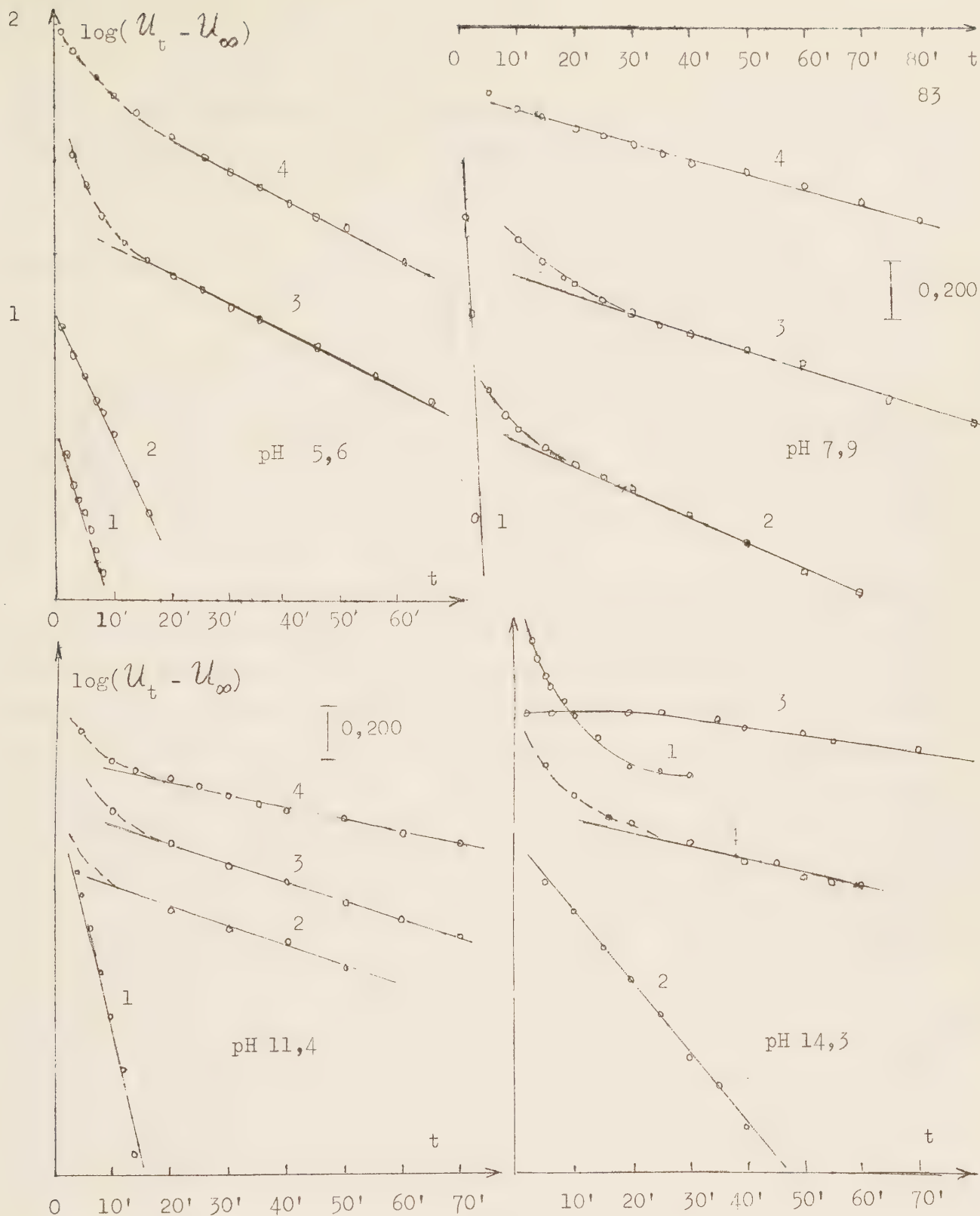


Fig 11 - Courbes $\log(U_t - U_\infty) = f(t)$ relatives à diverses électrodes de verre dans différents tampons de pH dans le diméthylformamide .

1 - RADIOMETER type B

3 - TACUSSEL AB

2 - TACUSSEL DMF B

4 - TACUSSEL SaB

Tableau VI - Constantes de réponse spécifique de quelques électrodes de verre dans le diméthylformamide.

Electrodes	pH			
	5,6	7,9	12,0	14,3
RADIOMETER B	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	
TACUSSEL DMF B	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$
TACUSSEL AB	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
TACUSSEL SaB	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

Il convient de souligner que les valeurs de γ données ici ne sont qu'indicatives ; leur reproductibilité est faible ; elles représentent plutôt une tendance de l'électrode à une réponse plus ou moins rapide qu'une grandeur exactement mesurable. Notons toutefois que les tampons sont constitués tantôt avec des sels de sodium, tantôt avec des sels de potassium. Cela contribue peut-être à la disparité des valeurs de γ ainsi déterminées. Nous avons obtenu en effet récemment des courbes d'allures assez différentes selon la nature du cation dans des solutions de même pH avec une électrode BECKMAN "d'usage général" ; quelques exemples en sont donnés sur la figure 12. Remarquons que l'histoire de l'électrode de verre a aussi une influence sur sa cinétique : ainsi la même électrode conservée préalablement à la mesure soit dans l'acide picrique soit dans une solution d'acide salicylique et de salicylate de lithium conduit, rincée puis plongée dans un tampon acide salicylique-salicylate de sodium, à des courbes différentes.

Pour la plupart des tampons étudiés avec cette électrode, la variation des valeurs $\log |u_{\infty} - u_t|$ semble plutôt linéaire avec $\sqrt{t}$ qu'avec t comme en témoignent les courbes reportées sur la figure 12. Récemment, RECHNITZ (34) a été conduit à des conclusions analogues en étudiant la cinétique d'établissement de l'équilibre à des électrodes de verre indicatrices de cations en milieux aqueux. Selon cet auteur de telles courbes révéleraient la prépondérance de la cinétique d'établissement du régime de diffusion stationnaire au sein du verre de l'électrode, cinétique dont la théorie reste à faire. La justification avancée par RECHNITZ de cette interprétation repose sur des études effectuées par EISENMAN sur la diffusion des cations marqués dans le verre (3). Cette diffusion est bien proportionnelle à $\sqrt{t}$.

Nous avons donc tracé les courbes $\log |u_{\infty} - u_t| = f(\sqrt{t})$ à partir des résultats précédemment obtenus. Il est curieux de constater que l'on obtient comme précédemment des droites, mais surtout dans la zone négligée antérieurement, zone correspondant aux temps les plus courts. On peut juger des résultats acquis sur la figure 13.

Les deux types de considérations envisagées : cinétique d'établissement de l'équilibre déterminante aux interfaces ou au sein du verre ne seraient pas ici contradictoires mais complémentaires. Cela n'est guère surprenant si l'on songe aux constatations faites précédemment ; la théorie de RECHNITZ et HAMEKA ne saurait rendre compte à elle seule de l'effet de la nature de la solution interne sur la cinétique des réactions à l'électrode de verre.

Quoi qu'il en soit, cette étude nous a permis d'effectuer un choix entre différentes électrodes commerciales disponibles. La figure 11 montre combien la célérité des électrodes RADIOMETER de type B est supérieure à celle des autres électrodes

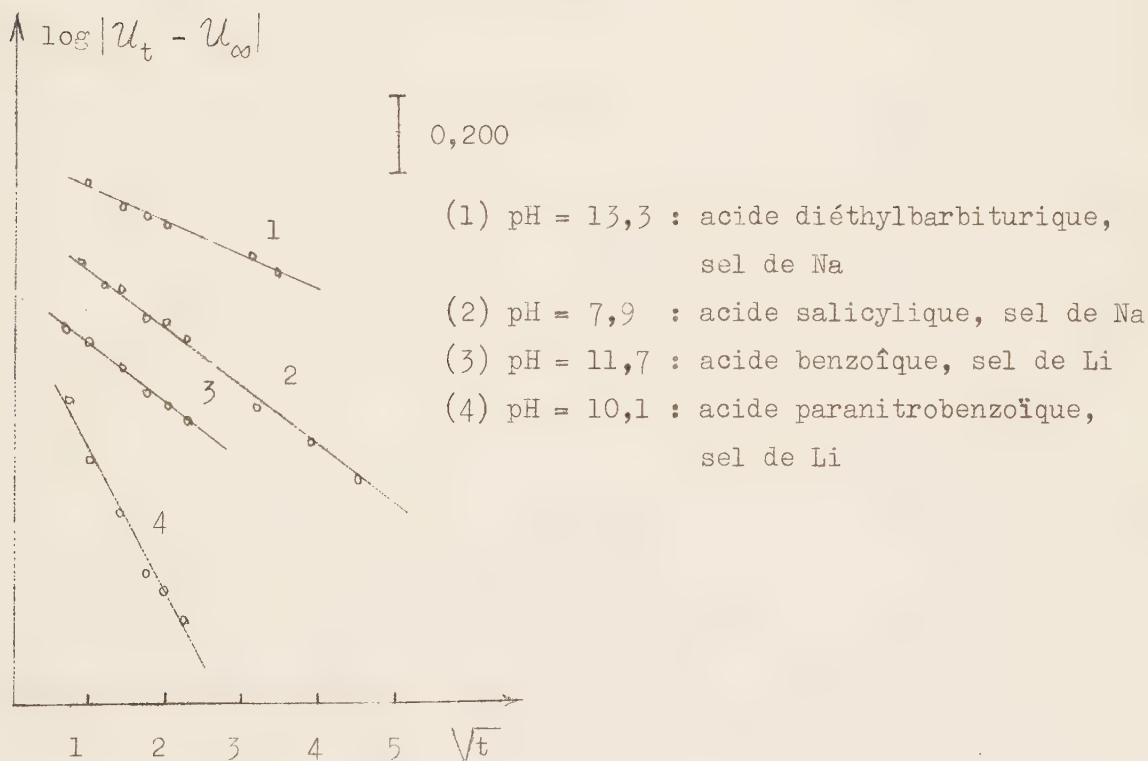
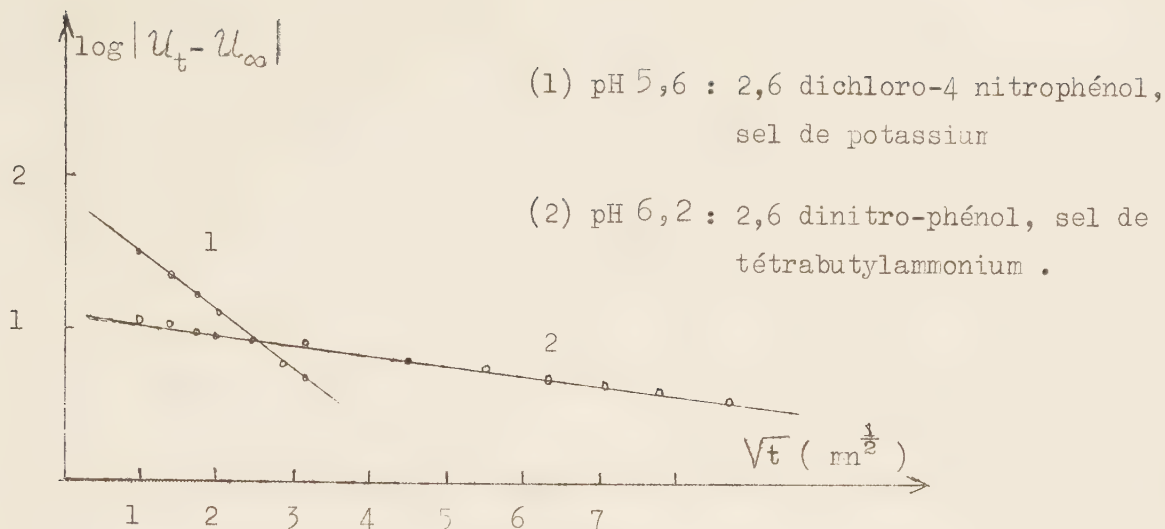


Fig. 12 - Courbes $\log |u_t - u_\infty| = f(\sqrt{t})$ obtenues avec l'électrode "BECKMAN" d'usage général" dans des tarpons de divers pH, préparés dans le diméthylformamide . (la description des tarpons de pH : 7,94, 10,00 et 11,70 est donnée page 415) .

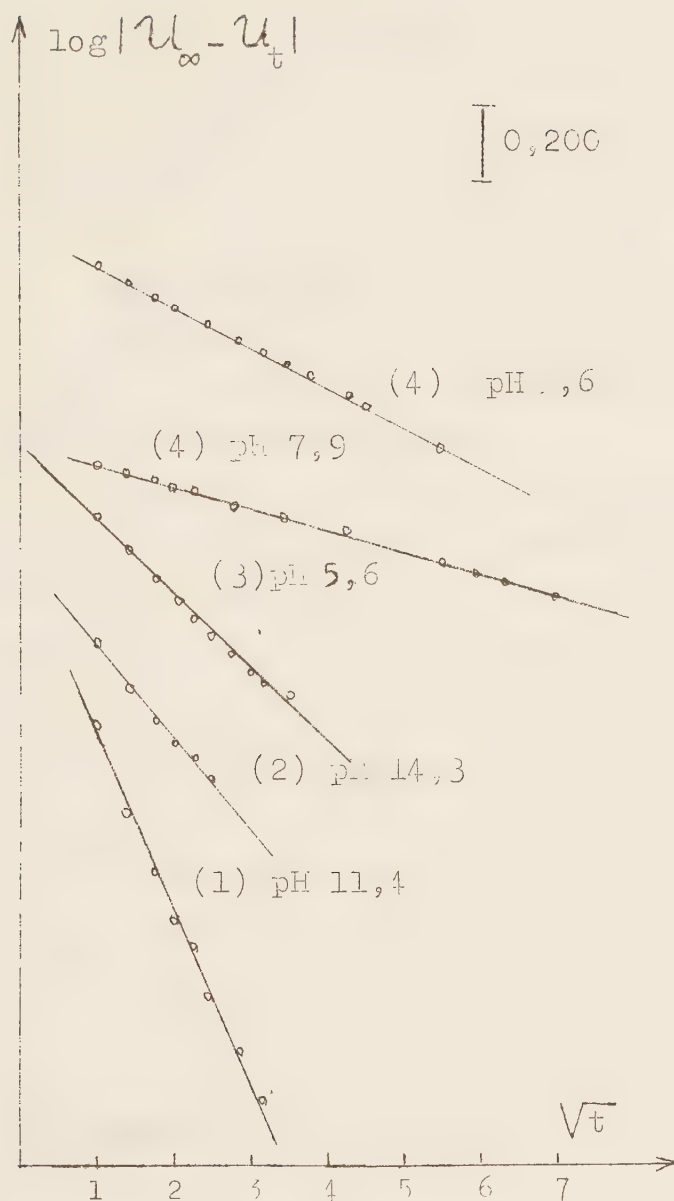


Fig. 13 - Courbes $\log |u_{\infty} - u_t| = f(\sqrt{t})$ relatives à diverses électrodes de verre dans des tampons de pH divers (décrits p.81) dans le diméthylformamide .

1- RADICETER type B

3- TACUSSEL AB

2- TACUSSEL D F B

4- TACUSSEL SaB

étudiées, du moins dans des milieux de pH inférieur à 13 ; la rapidité de l'électrode TACUSSEL DMF B est également appréciable.

Il est aussi apparu que la vitesse de réponse de l'électrode était affectée par l'ensemble des facteurs afférents à l'état de l'électrode : la constitution du verre, la nature des solutions internes et externes au bulbe, la préparation subie par l'électrode.

Les tensions mesurées aux bornes de cellules constituées avec une électrode de verre et une électrode de référence plongeant dans une solution de composition déterminée sont généralement stables et reproductibles.

Lors des dosages par une solution basique d'une solution acide dans les mélanges eau-méthanol et dans le méthanol anhydre, nous avons toutefois constaté une légère variation avec le temps de l'étalonnage, étalonnage effectué avec un tampon de pH connu. Cette variation traduit une variation du potentiel normal de l'électrode de verre. Nous avons fait la même remarque pour une électrode RADIOMETER de type B en solution dans le diméthylformamide. La tension d'une cellule comportant une électrode de ce type, une électrode de référence et une solution de composition déterminée (acide picrique $10^{-2}N$, picrate de potassium $10^{-2}M$ dans le diméthylformamide) a été suivie durant une année. Cette électrode, entre les mesures (mesures ne nécessitant pas le passage de l'électrode en milieu basique) séjournait dans une solution d'acide picrique. Les tensions mesurées sont reportées sur la figure 14. On notera, hormis les variations accidentelles, une évolution faible, mais significative du potentiel normal de cette électrode.

Compte tenu des arguments développés p.28 , cette variation semble devoir être liée, dans ces deux séries d'observations, à une modification de pH de la solution interne, cette

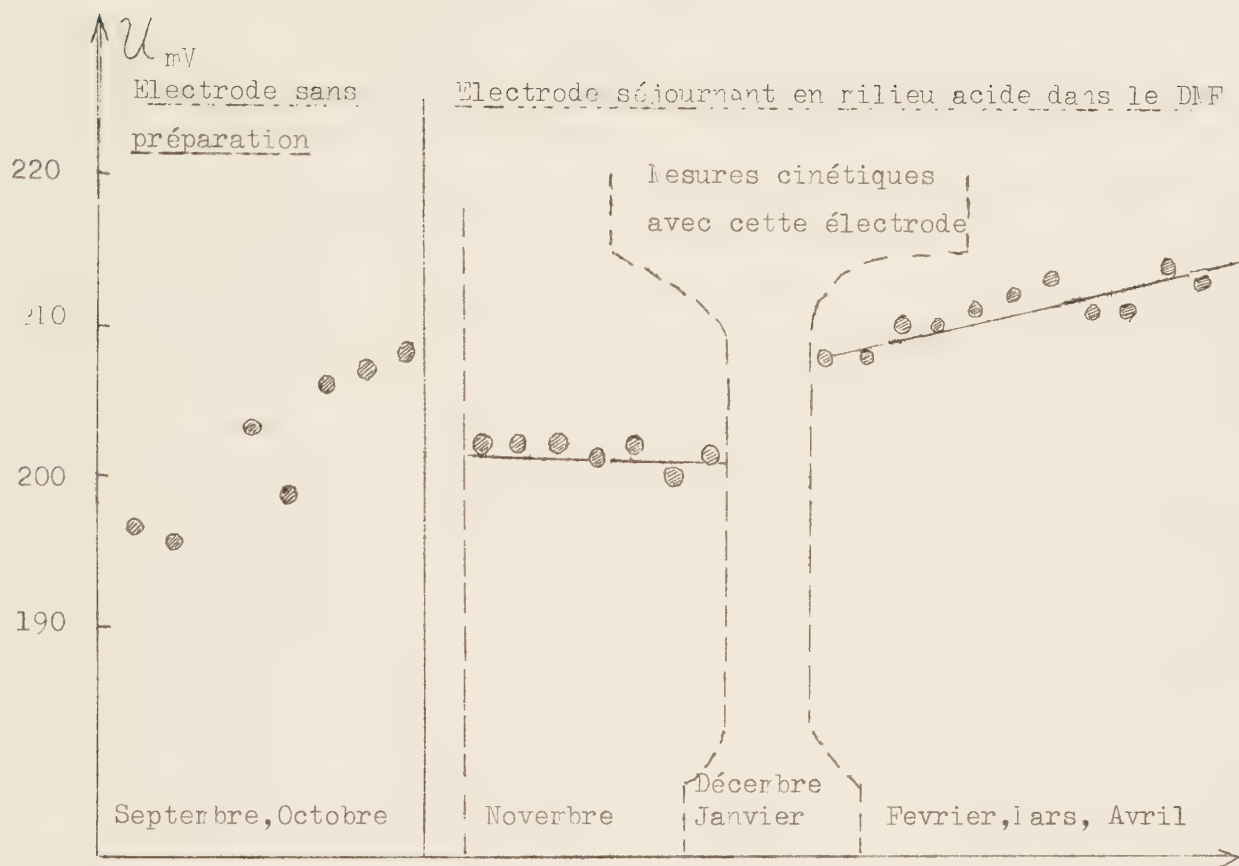
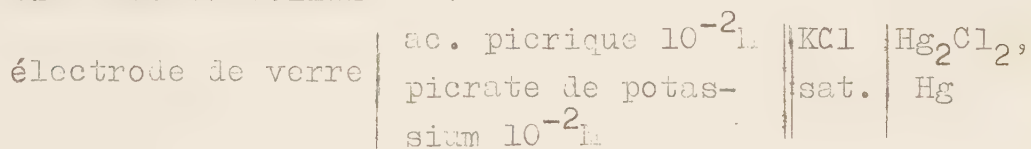


Fig. 14 - Evolution du potentiel normal d'une électrode RADIO ETTER de type B (U est la tension réversible de la cellule :



dans le diméthylformamide, tension dont la variation avec le temps est parallèle à celle du potentiel normal de l'électrode de verre).

modification provenant dans le premier cas d'une diffusion des ions alcalins, dans le second d'une diffusion des ions H^+ de l'extérieur à l'intérieur du bulbe.

Sous réserve d'éviter une telle modification du pH de la solution interne, le potentiel normal d'une électrode déterminée conformément à la formule (4 - 7), ne devrait pas dépendre de la nature du solvant où s'effectue la mesure. PARLAUD, MOREL et SEQUELA ont apporté une vérification de cette assertion dans le domaine des solvants hydroorganiques (28), vérification effectuée avec une électrode en verre corning 0 15 (TACUSSEL B). Récemment, DE LIGNY et GELSEMA, effectuant des mesures plus précises et surtout plus systématiques, sur différents types d'électrodes commerciales ont apporté quelques réserves à cette proposition ; les variations constatées sont, d'après ces auteurs, faibles, mais significatives (1 à 3 mV pour les mélanges eau-méthanol et eau-éthanol). Notons toutefois que ces résultats sont essentiellement différents pour des électrodes de type différent dans un même mélange. Cela nous amènerait ici à songer plutôt à une modification de la constitution de la solution interne (liée à la diffusion, propriété spécifique d'un type de verre) qu'à une modification des propriétés de surface, c'est-à-dire de la répartition des sites.

La répartition des sites tant à la surface qu'au sein du verre pourrait être modifiée par une solvatation différente du verre en milieu organique et en milieu aqueux. Il semble que l'eau de constitution du verre ne soit pas éliminée par un usage en milieu organique même prolongé. En effet, outre les très faibles variations du potentiel normal déjà notées, les résistances des électrodes de verre que nous avons pu mesurer sont très peu différentes dans le diméthylformamide de celles données par les constructeurs et provenant de mesures en milieu aqueux à la même

température. SHUL'TS et IVANOVSKAYA (29) ont montré toutefois que les variations de potentiel normal en milieu eau-alcool étaient beaucoup plus importantes avec des verres au sodium qu'avec des verres au lithium (moins fortement hydratés que les précédents). Nous avons cependant toujours effectué des mesures comparatives, mesures précédées d'un étalonnage dans le solvant considéré, éliminant ainsi toute cause d'erreur due à une variation du potentiel normal de l'électrode de verre. Nous rendrons compte plus loin de la reproductibilité des mesures de tension en solvants eau-méthanol et méthanol, reproductibilité se traduisant par des valeurs pratiquement constantes du pK mesuré pour un même acide. Nous donnons dans le tableau VII les valeurs des tensions mesurées avec deux électrodes respectivement du type TACUSSEL DMF B et RADIOMETER B dans diverses solutions tampons dans le diméthylformamide, l'électrode de référence étant une électrode au calomel dont la jonction est constituée par une solution saturée en chlorure de potassium dans le diméthylformamide.

Chacune des deux séries de mesures rapportées ici s'échelonne sur plusieurs jours.

Nous avons admis que la tension de diffusion entre la solution étudiée et la solution saline constituant la jonction de l'électrode de référence est indépendante de la nature et de la concentration des ions dans la solution.

Il s'agit là d'une approximation ; essayons de mieux définir, compte-tenu de la précision des mesures, ces limites de validité.

Tableau VII - Tension d'une cellule comportant une électrode de verre et une électrode au calomel dans divers tampons dans le diméthylformamide.

- 1 - solution $10^{-2}N$ en acide perchlorique déshydraté (voir p.198)
- 2 - acide salicylique $10^{-2}M$, salicylate de sodium $10^{-2}M$
- 3 - acide picrique $10^{-2}M$, picrate de potassium $10^{-2}M$
- 4 - acide picrique $10^{-2}M$, picrate de tétraéthylammonium $10^{-2}M$

Electrode TACUSSEL DMF B.

1)	+517	+522	+520	+522
2)	+160	+160	+160	+160
3)	+500,5	+500	+500	+500
4)	+501	+500	+500	+500

Electrode RADIOMETER B .

1)	+210	+212	+213	+212
2)	-134	-133	-132	-132
3)	+206	+207	+208	+207

Dans les cellules du type 1b et 1c (voir p. 21) le solvant est le même dans la solution étudiée et dans la jonction de l'électrode au calomel. De telles cellules ont été utilisées pour des mesures en solvants purs : eau, méthanol, diméthylformamide.

L'équation d'Henderson (4 - 11) peut être utilisée pour estimer la tension de diffusion. Donnons la solubilité du chlorure de potassium, les nombres de transport et les conductivités équivalentes limites des ions K^+ et Cl^- dans ces trois solvants.

	$S_{\text{moles/l}}$	$\Lambda_{\circ} \text{KCl}$	t_{K^+}	$\lambda_{\circ K^+}$	$\lambda_{\circ Cl^-}$
eau	4,16	149,8	0,491	73,5	76,3
méthanol	$5,60 \cdot 10^{-2}$	104,8	0,502	52,6	52,2
diméthylformamide	$1,08 \cdot 10^{-4}$				

La solubilité du chlorure de potassium dans le diméthylformamide a été déterminée par dosage potentiométrique avec une solution d'acide perchlorique dans le diméthylformamide ; les autres valeurs ont été relevées dans les tables.

A titre d'exemple la tension a été calculée entre une solution saturée de chlorure de potassium et deux solutions de concentrations variables, mais égales en acide et en sel de cet acide. Les conductivités équivalentes limites relevées dans les tables et utilisées dans ce calcul sont les suivantes :

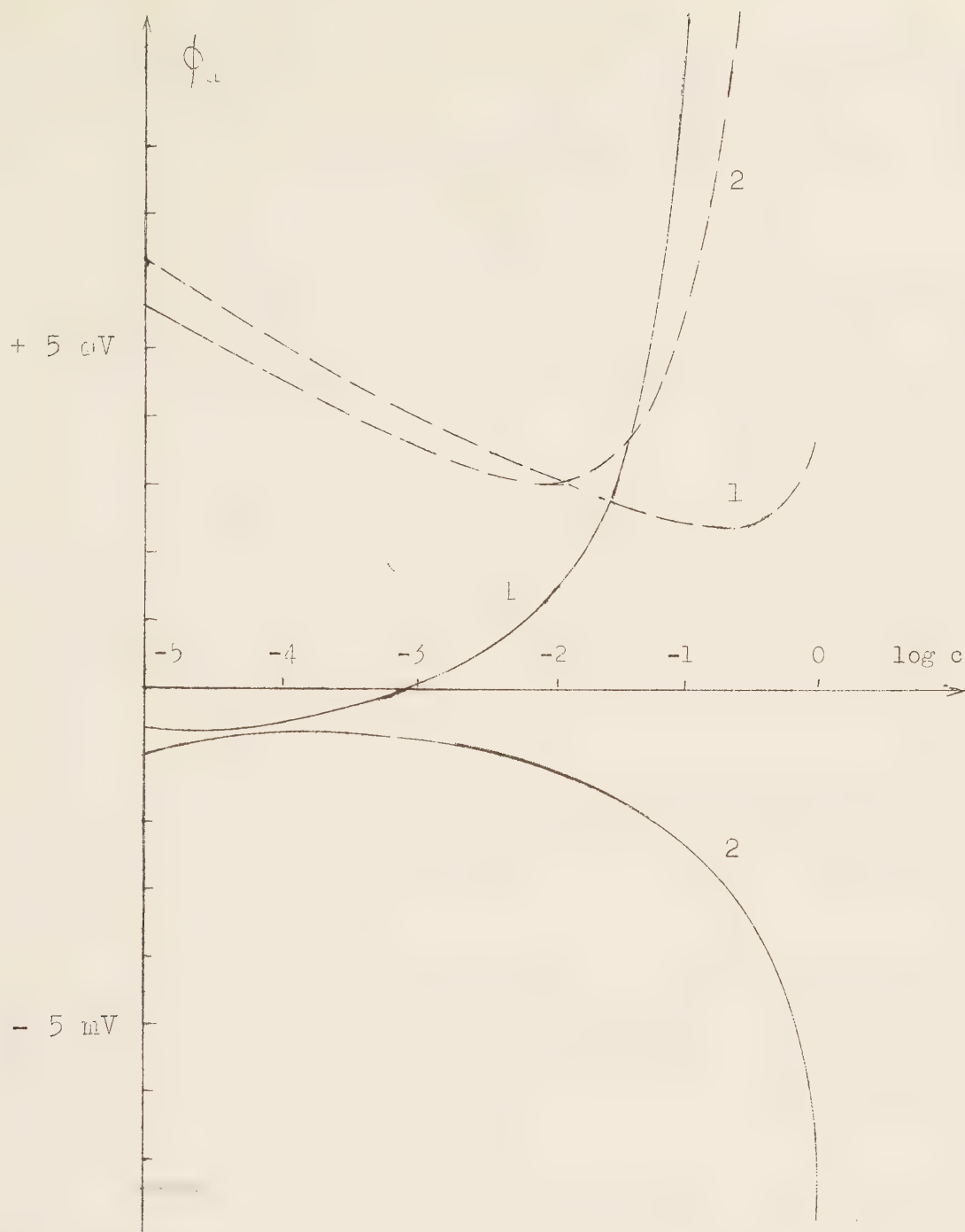


Fig. 15 - Tension de diffusion calculée entre une solution saturée en chlorure de potassium et un térapon .
 (1) acide acétique (c) - acétate de potassium (c)
 (2) acide picrique (c) - picrate de tétrabutylammonium (c)
 dans l'eau --- et dans le méthanol —

λ_0	K^+	CH_3COO^-	$N(Bu_4)^+$	Pr^-	H^+
eau	73,5	40,9	19,1	25,3	349,8
méthanol	52,6	27,8	36,9	49,2	

Il apparaît sur la figure 15 que , en valeur absolue, les tensions de diffusion obtenues dans le méthanol sont beaucoup plus faibles et plus proches d'une solution à l'autre pour des teneurs en sel et en acide inférieures à 10^{-3} ; elles croissent très rapidement pour des concentrations plus importantes.

Dans l'eau, par contre, la tension de diffusion croît avec la dilution d'une façon monotone (environ 1 mV par décade de concentration, dans le domaine de concentration où nous travaillons ($< 10^{-2}$)).

Dans le diméthylformamide, le calcul ne peut être effectué faute de connaître les mobilités individuelles des ions. La faible solubilité de chlorure de potassium conduit à prévoir une variation plus importante de la tension de diffusion avec la nature des espèces en solution.

L'expérience confirme ce point de vue. Nous avons porté sur la figure 16, l'effet de l'addition de certains sels d'ammonium quaternaire d'acides forts dans une solution tampon sur la tension électrique réversible de la cellule galvanique (1) :

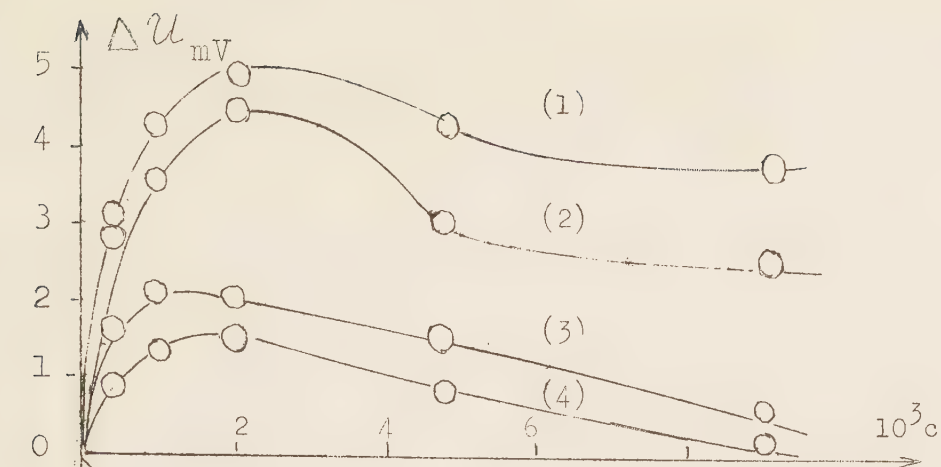


Fig. 16 - Effet de l'addition de sels d'ammonium quaternaire sur la tension de la cellule (1)

1- perchlorate de tétraéthylammonium

2- iodure de tétraéthylammonium

3- dichloro-2,6 nitro-4 phénate de tétraéthylammonium

4- picrate de tétrabutylammonium

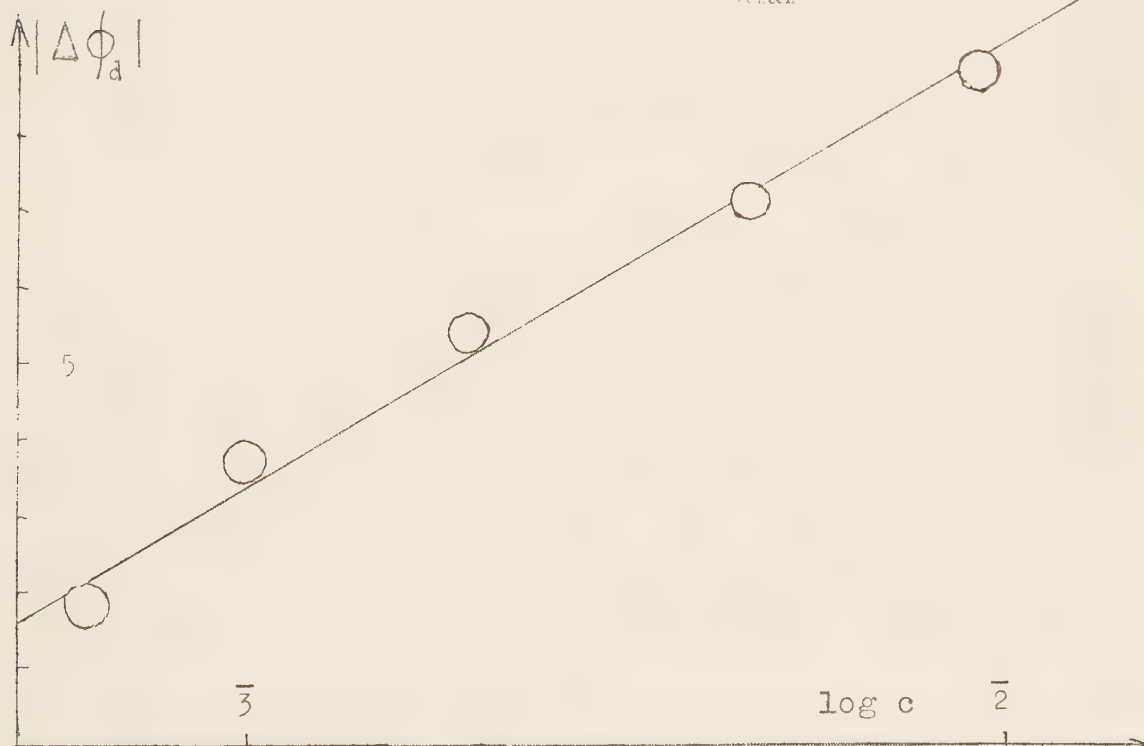
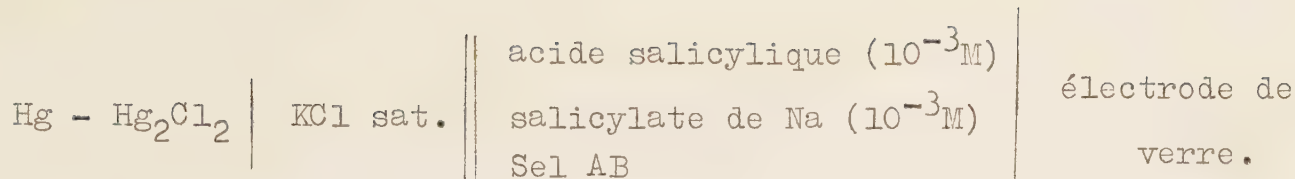
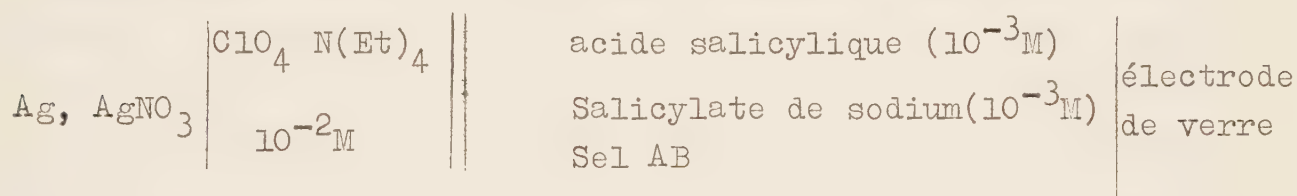


Fig. 17 - Variation de la tension de diffusion dans la cellule (1) lors de l'addition de perchlorate de tétraéthylammonium (concentration c moles/l)



dans le diméthylformamide. L'effet de sel noté est très différent de l'effet attendu calculable par exemple par l'expression de Debye-Hückel comme il apparaît sur la figure 16. La différence peut être partiellement attribuée à la variation du potentiel de jonction liquide lors de l'addition de sel. Plus significative est la comparaison à la cellule précédente de la cellule galvanique (2) suivante dont deux compartiments sont identiques aux précédents.



On peut considérer ici que la tension de diffusion est très faible compte-tenu de la concentration en perchlorate dans la jonction ; le fait que l'effet de sel observé est voisin de l'effet calculé confirme cette hypothèse.

La différence entre les variations des tensions des deux cellules lors de l'addition d'un même sel traduit donc la variation de diffusion dans la première cellule lors de l'addition d'un sel. Les variations de la tension de diffusion ainsi obtenues par comparaison, portées en fonction du logarithme de la concentration en sel considéré sont des droites (fig. 17) ce que laisse prévoir la formule (4 - 10) pour peu que l'on admette que coefficients d'activité et nombres de transport varient peu, dans les conditions de l'expérience, avec la concentration.

Dans les cellules galvaniques du type la (voir p. 20), le solvant est différent dans la solution étudiée et dans la jonction de l'électrode au calomel. De telles cellules ont été utilisées pour les mesures en solvants hydrométhanoliques.

Le calcul des tensions de diffusion pourrait être effectué par la formule (4- 14). Cela nécessiterait la connaissance des nombres de transport et des potentiels chimiques normaux de tous les ions présents dans toute la gamme des solvants eau-méthanol et supposerait une hypothèse raisonnable sur la composition chimique en chaque point de la jonction dans la direction où se fait la diffusion. Nous nous limiterons à montrer que cette formule permet de prévoir dans le cas qui nous occupe, une variation du potentiel de jonction en fonction de la composition du solvant, mais non de la nature et de la concentration des solutés ioniques pour peu que cette concentration soit faible. C'est là un fait expérimental connu depuis quelques années et souligné par un certain nombre d'auteurs (30) (31). On peut en donner une justification théorique qualitative :

dans la formule (4 - 14) :

$$\mathcal{F} \cdot \phi_d = \int_1^2 \left(\sum_i \frac{t_i}{z_i} \right) d\mu_i^{\ominus} + \int_1^2 k \left(\sum_i \frac{t_i}{z_i} \right) d \log a_i$$

le dernier terme peut être négligé devant le premier ; celui-ci ne dépend que fort peu des ions présents dans la solution organique puisque leur concentration est faible devant la concentration en chlorure de potassium dans la phase aqueuse, donc leur nombre de transport faible devant celui de K^+ et Cl^- .

Si l'on admet comme nous l'avons fait que le potentiel normal de l'électrode de verre et la tension de diffusion de l'électrode de référence sont invariables dans un milieu de composition donné durant une certaine période, alors (4-12) la tension réversible d'une cellule comportant une électrode de verre et une électrode de référence est :

$$U_{\text{rev.}} = U_{\text{rev.}}^{\circ} - \frac{k}{F} \text{ pH}$$

Cette formule permet de vérifier de façon globale l'aptitude d'un tel système à la détermination du pH dans un milieu donné.

Pour cette vérification, le pH peut être fixé avec des tampons de pH connu dans le milieu considéré. Il peut aussi être estimé dans des solutions d'acide fort AH :

$$\text{pH}_m = -\log m_{\text{AH}} \cdot \gamma_{\pm} \quad \text{ou} \quad \text{pH}_c = -\log c_{\text{AH}} \gamma_{\pm}$$

les coefficients d'activité étant calculés par la loi de Debye-Hückel.

Une façon plus rigoureuse de procéder consiste à étudier le pH d'un tampon constitué par un acide faible de concentration analytique variable m_{AH}^* et un sel de cet acide de concentration m_{AB}^* constante ; dans ce cas où en solution $m_{\text{H}^+} \ll m_{\text{AB}}^*$ et $m_{\text{H}^+} \ll m_{\text{AH}}^*$ la formule (7 - 3) devient :

$$\text{pK}_1 = \text{pH} - \log \frac{m_{\text{AB}}^*}{m_{\text{AH}}^*} - \log \alpha + \log \frac{A \sqrt{m_{\text{AB}}}}{1 + \beta a \sqrt{m_{\text{AB}}}}$$

les deux derniers termes sont constants et la variation de pH est parallèle à la variation du terme : $\log (m_{AB}^* / m_{AH}^*)$ soit :

$$U = U'^0 - \frac{k}{F} \log \frac{m_{AB}^*}{m_{AH}^*}$$

On doit donc obtenir en portant la tension électrique réversible de la cellule galvanique en fonction du terme logarithmique des droites de pentes $\frac{k}{F}$ (59,16 mV à 25° C.)

Une technique dérivée de la précédente, moins rigoureuse du fait de la variation du coefficient d'activité, consiste à étudier l'évolution du rapport m_{AB}^* / m_{AH}^* lors du titrage de l'acide par une base forte.

En toute rigueur il conviendrait d'étudier le fonctionnement du système électrode de verre, électrode de référence sur toute la gamme de pH où l'on désire effectuer des mesures. La présence d'autres réactions en solutions que la dissociation des acides ne nous a pas permis d'opérer une telle vérification dans le diméthylformamide particulièrement en milieu basique.

La première technique : comparaison de la tension électrique de la cellule pour différents tampons de pH a pu être utilisée en solvant hydrométhanolique où l'on connaît un certain nombre de solutions tampons étudiées par DE LIGNY (32) d'une part, BATES (33) d'autre part.

Les résultats obtenus sont généralement satisfaisants . Donnons dans le tableau VIII quelques valeurs acquises au début de ce travail, lors d'une série de mesures dans le méthanol anhydre avec la cellule (1) :

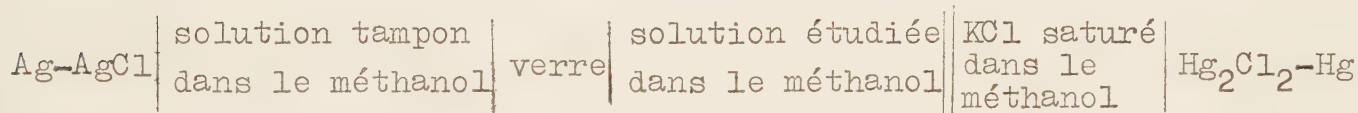
Ag-AgCl	solution tampon dans l'eau	verre	solution tampon dans le méthanol	LiCl sat. dans le méthanol	HgCl ₂ -Hg
---------	-------------------------------	-------	-------------------------------------	----------------------------------	-----------------------

Tableau VIII - Tension réversible de cette cellule pour deux tampons de pH connu

Tampons	pH (32)	tension électrique de la cellule galvanique			
oxalique	5,78	-211	-201	-197	-224
salicylique	7,53	-106	- 95	- 95	-128
différence		105	106	102	106

soit une différence de $104 \pm 2 \text{ mV}$. Le rapport $\frac{\Delta \mathcal{U}}{\Delta \text{pH}} = 59,5 \pm 1,5 \text{ mV}$.

Les résultats obtenus dans le même milieu avec la cellule :



semblent plus reproductibles et plus comparables.

Sur la figure 18 on a porté les courbes $\text{pH} = f\left(\log \frac{m_{\text{AB}}^*}{m_{\text{AH}}^*}\right)$

calculées à partir des courbes de titrage, obtenues avec la dernière cellule, d'acides par le méthoxyde de tétrabutylammonium; les courbes utilisées dans ce calcul étant prises au hasard parmi nos résultats. Ces courbes doivent avoir sensiblement une pente unité. En effet, conformément aux expressions établies dans les pages précédentes, la tension de cellule s'écrit :

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}_{\text{rev.}}^{\circ} - \frac{k}{F} \text{pH} = \mathcal{U}_{\text{rev.}}^{\circ} - \frac{k}{F} \log \frac{m_{\text{AB}}^*}{m_{\text{AH}}^*}$$

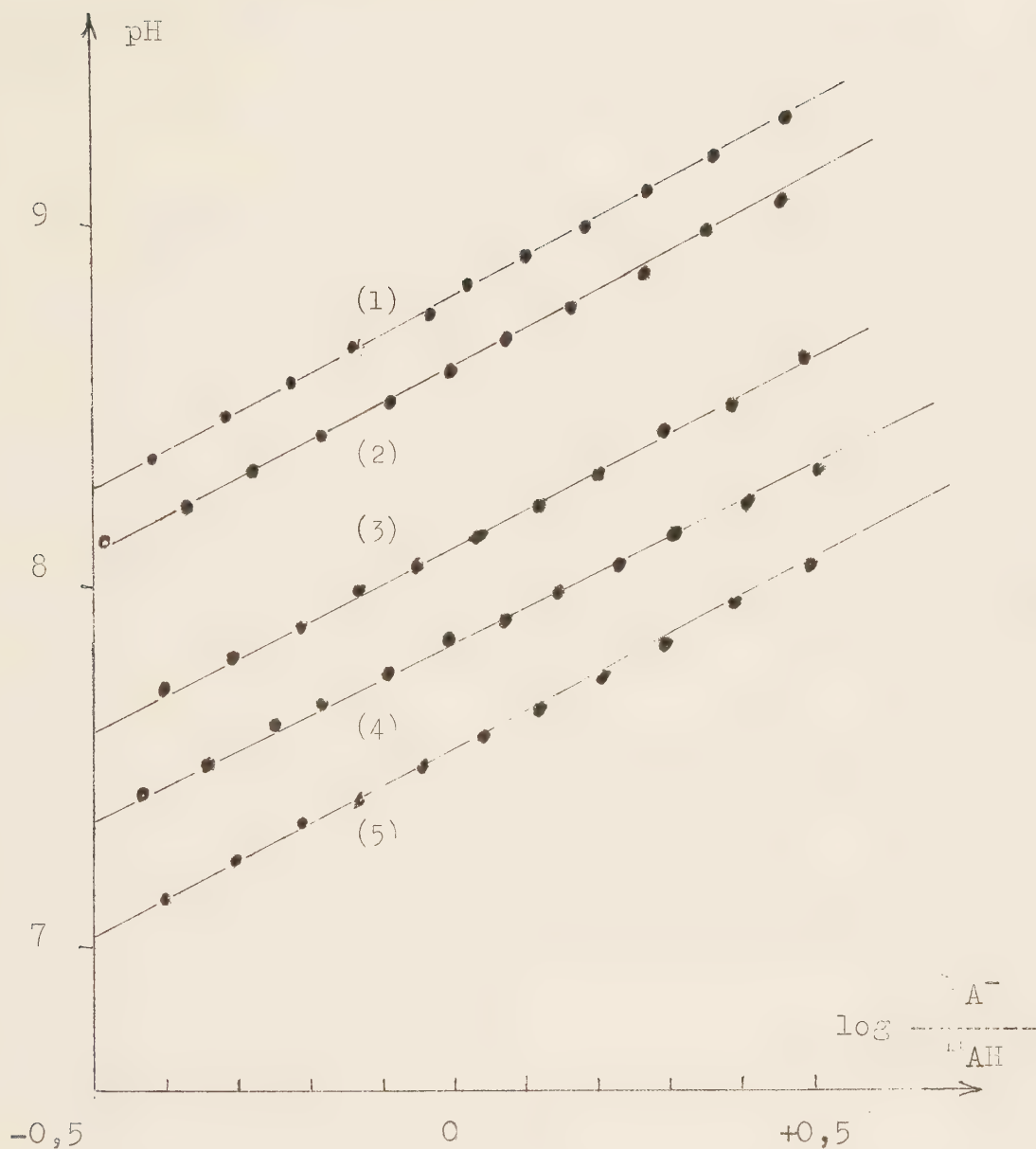


Fig. 18 - Fonctionnement d'une cellule galvanique comportant une électrode de verre et une électrode au calomel dans le méthanol ; étude à partir des courbes de titrage des acides par le méthoxyde de tétrabutylammonium .

(1) parachlorobenzoïque	pente 1,05
(2) métabromobenzoïque	" 1,01
(3) paranitrobenzoïque	" 1,05
(4) thiolpropionique	" 0,98
(5) dinitro-2,6 phénol	" 1,00

14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

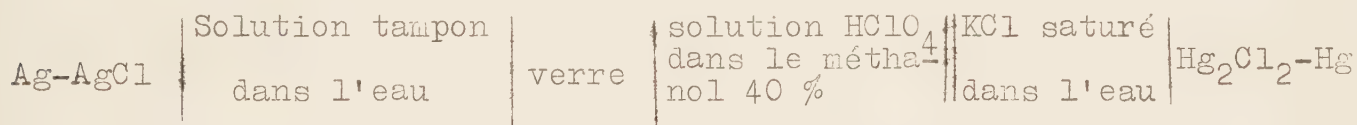
soit :

$$\text{pH} = \frac{F}{k} U'_{\text{rev.}} + \log \frac{m_{\text{AB}}^*}{m_{\text{AH}}^*}$$

La faible convergence des valeurs obtenues peut s'expliquer du fait des approximations introduites : nature constante des coefficients d'activité et de la tension de jonction de l'électrode au calomel .

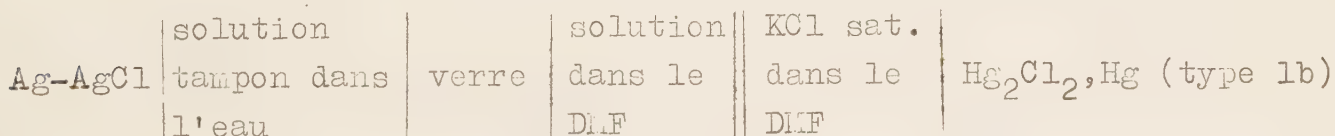
La validité des résultats acquis avec **cette** dernière cellule est surtout confirmée par l'identité des valeurs de pK ainsi obtenues avec les meilleures valeurs de la littérature .

L'étude des solutions d'un acide fort peut conduire à des résultats intéressants ; c'est la seule méthode de contrôle des cellules galvaniques dans la zone de pH comprise entre 0 et 3 . Sur la figure 19 nous donnons les droites obtenues en portant la tension électrique réversible de la cellule :



en fonction du logarithme de l'activité de l'acide dans le mélange à 40 % de méthanol, pour des concentrations en acide comprises entre 10^{-2}M et 10^{-4}M . Les pentes sont légèrement inférieures à la pente théorique . Cette différence peut être imputée à une variation de la tension de diffusion, variation toujours plus importante avec l'ion H^+ , beaucoup plus mobile que les autres cations .

Dans le diméthylformamide nous avons pu éprouver les trois cellules suivantes :



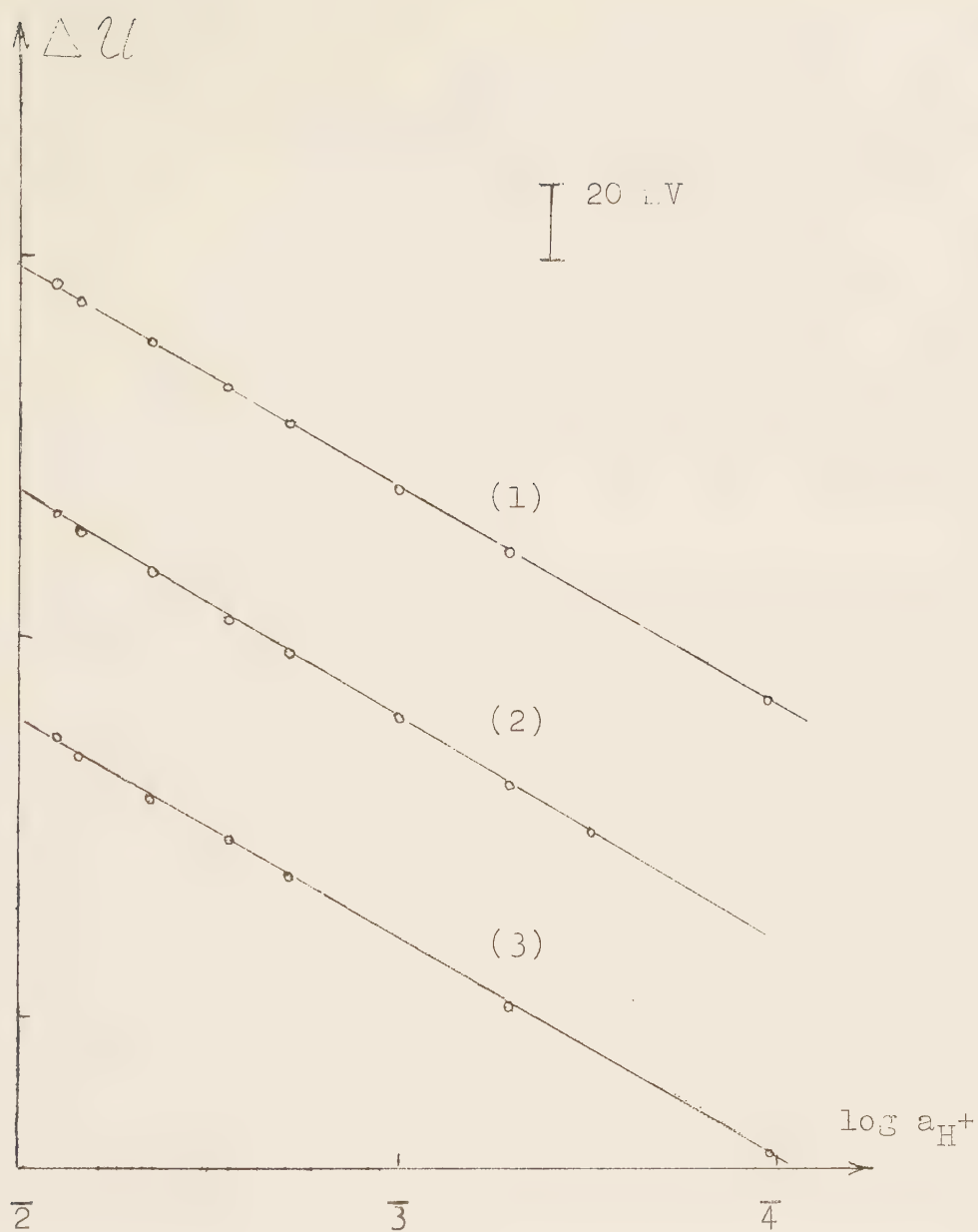


Fig. 19 - Etude d'une cellule galvanique comportant une électrode de verre et une électrode au calomel dans un mélange à 40% de méthanol.

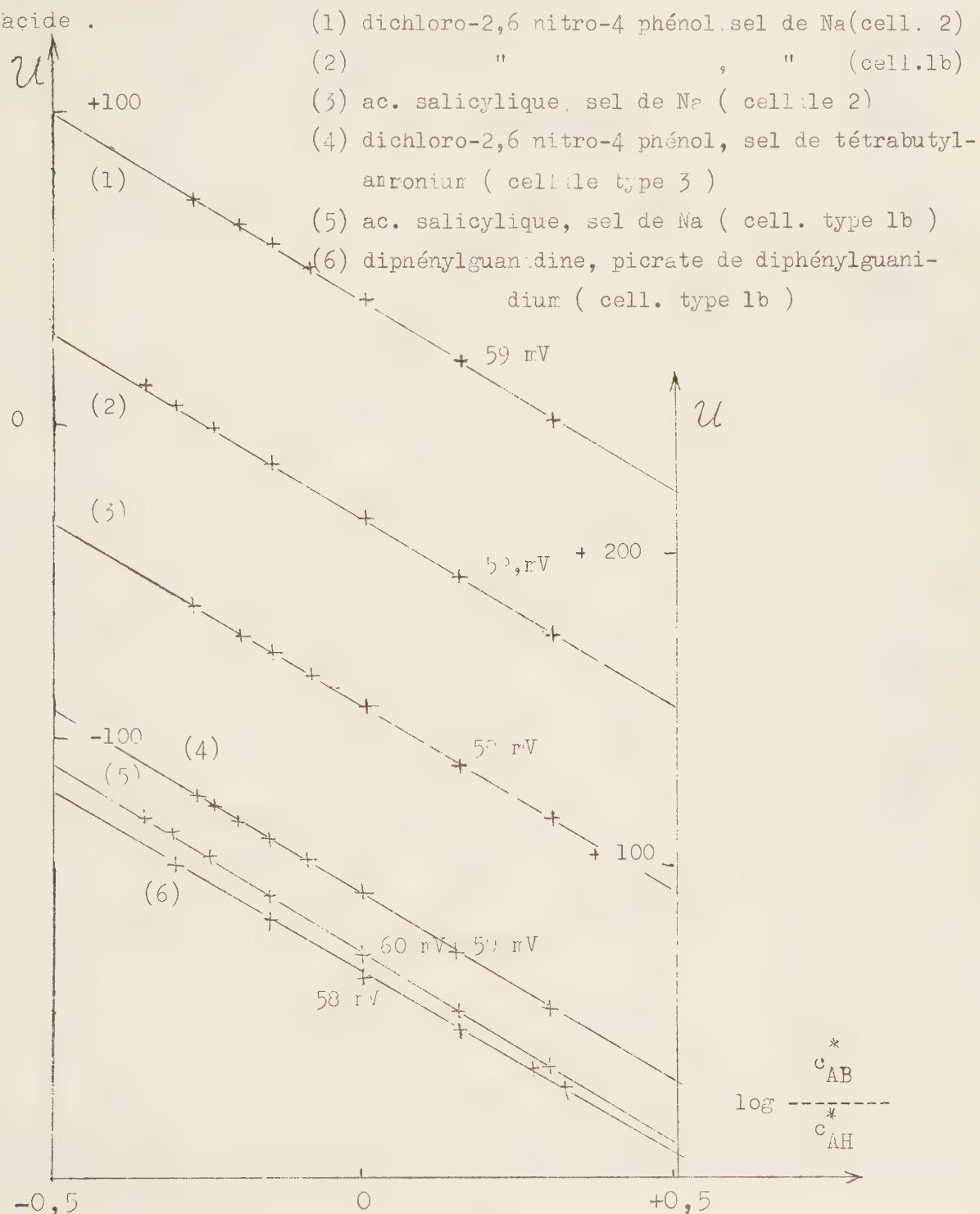
pente des courbes	$\Delta U = f(\log c_{H^+})$		$\Delta U = f(\log a_{H^+})$	
	(1)	(2)	(3)	
	56,4	56,6	56,4	58,2
				58,6
				58,2

Hg-Hg ₂ Cl ₂	KCl saturé solution tam- pon dans le DMF	verre	solution dans le DMF	KCl sat. dans le DMF	Hg ₂ Cl ₂ , Hg (type2)
"	"	verre	"	ClO ₄ NEt ₄ 0,01 M	NO ₃ Ag 0,1M Ag (type3)

Les résultats acquis en solution d'acide perchlorique déshydraté avec les cellules du type 1b et 2 pour des concentrations en acide perchlorique comprises entre 10^{-2} et 10^{-4} M permettent de tracer les courbes de variation de la tension électrique de la cellule avec le logarithme de l'activité en ion H^+ ; cette activité est calculée à partir des concentrations introduites ; pour ce faire on admet la validité de l'expression de Debye-Hückel. Les courbes obtenues sont assimilables à des droites ; les pentes moyennes de ces droites sont 62 mV. avec la cellule de type 2 comportant une électrode de verre à remplissage de diméthylformamide (Tacussel DMF B-verre Corning 015) et 59 mV. avec la cellule de type 1b comportant une électrode de verre à remplissage aqueux (Radiometer B-verre au lithium). La seconde semblerait donc fonctionner de façon plus satisfaisante en milieu acide.

Pour des pH plus élevés, elles conduisent à des résultats identiques; témoins les courbes données sur la figure 20. Dans cette étude des solutions tampons d'un acide faible et d'un sel de cet acide, lorsque varie la concentration en acide nous avons utilisé exclusivement des acides ne présentant pas en

Fig. 20 - Etude de la tension électrique de diverses cellules galvaniques dans le diréthylformamide en présence de tampons de concentration variable en acide .



(1) et (3) échelle de droite

(2), (4), (5) et (6) échelle de gauche

solution dans le diméthylformamide d'associations acide-anion notables (associations non décelées par la méthode de titrage conductométrique décrite précédemment): l'acide salicylique et le dichloro-2,6 nitro-4 phénol ; l'utilisation de tampons à base de diphénylguanidine est aussi possible, le solvant étant suffisamment basique pour que les associations bases-cations soient négligeables en son sein.

Cette méthode présente sur les précédentes, des avantages certains. La force ionique déterminée par la concentration du sel est pratiquement constante dans toutes la série de mesures; l'activité des ions et la tension de diffusion le sont aussi. Les pentes obtenues sont pratiquement confondues avec la pente théorique, compte-tenu de la précision des mesures.

En milieu basique (du moins en milieu alcalin), les résultats obtenus dans le diméthylformamide sont assez nettement fonction du type d'électrode utilisée; sur la figure 21 nous avons comparé les tensions obtenues avec une électrode DMF B et une électrode Beckman "General purpose" aux tensions obtenues avec l'électrode Radiometer G 2025 B dans différents tampons. L'écart constaté était attendu, il correspond à l'erreur alcaline des verres au sodium. Notons que l'importance de cette erreur alcaline dépend non seulement du verre mais aussi du solvant, en effet la constante d'échange K intervenant dans la formule de la tension de la membrane de verre (4 - 5) dépend de la différence entre les potentiels chimiques normaux des ions i et j intervenant dans l'échange entre la solution et le verre

$$k \log K = ({}^s\mu_i^{\oplus} - {}^s\mu_j^{\oplus}) - ({}^v\mu_i^{\oplus} - {}^v\mu_j^{\oplus}) \quad (4 - 3)$$

l'importance de l'erreur alcaline n'est donc prévisible que dans la mesure où l'on connaît la différence entre les potentiels chimiques normaux des deux cations dans le milieu considéré.

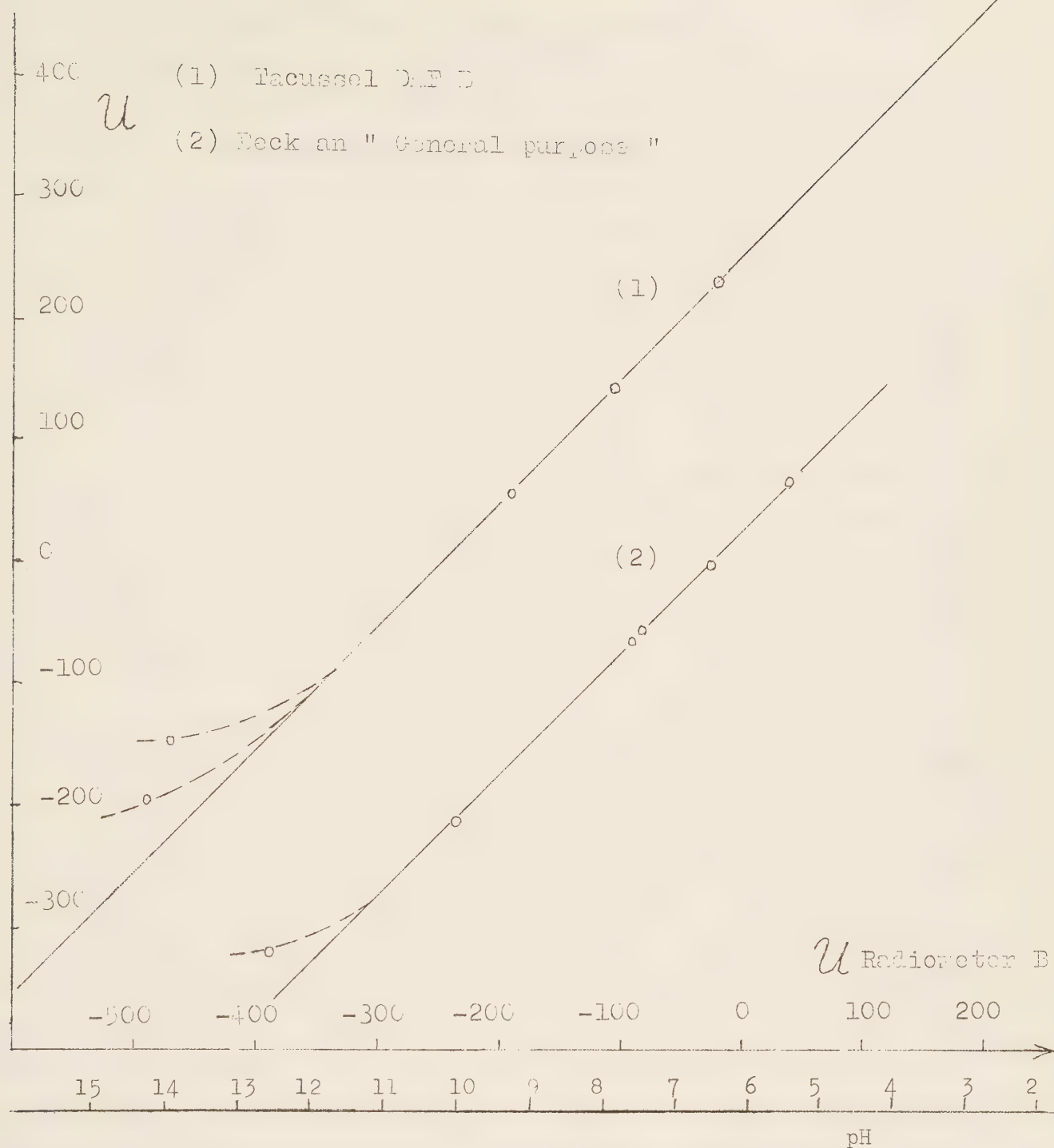


Fig. 21 - Comparaison des tensions électriques réversibles de différentes cellules comportant la même électrode de référence et diverses électrodes de verre (échelle de pH initiale) .

3 - Une échelle de pH dans le diméthylformamide

Nous avons utilisé très largement dans ce travail les échelles de pH en milieu hydrométhanolique et dans le méthanol, échelles définies par BATES (33) et DE LIGNY (34). La signification théorique de ces échelles est conforme à la définition du pH donnée précédemment (p.13) ; elles sont liées à l'échelle molale de concentration. Nous avons pu proposer une échelle de pH dans le diméthylformamide ; cette échelle est liée à l'échelle des concentrations molaires ; la définition de son origine est plus imprécise que celles des origines des échelles de pH précédentes.

Le seul acide fort connu dans le diméthylformamide est l'acide perchlorique, acide que nous n'avons pas osé introduire sec dans un tel milieu ; la déshydratation de ses solutions par l'anhydride acétique, que nous avons utilisée, est contestable, car elle conduit à introduire des concentrations non négligeables en acide acétique.

L'origine de l'échelle des pH peut aussi être définie si l'on peut atteindre une valeur précise du pK d'un acide quelconque par une méthode entièrement indépendante de la potentiométrie, la conductométrie par exemple. Une telle détermination supposerait une purification poussée du solvant, les solutions d'acides faibles dans le diméthylformamide étant très faiblement conductrices ; il faudrait d'autre part que le seul équilibre en jeu dans les solutions de l'acide soit l'équilibre de dissociation ; nous avons vu que ce n'était généralement pas le cas. Les courbes de la figure 22 illustrent les difficultés rencontrées dans l'étude conductométrique de solution d'acide salicylique, étude conduite il est vrai avec un matériel sommaire. L'absence de toute reproductibilité d'une part, la variation importante des constantes de dissociation calculées avec la concentration d'autre part (35), nous ont conduit à renoncer à cette étude. Des résultats

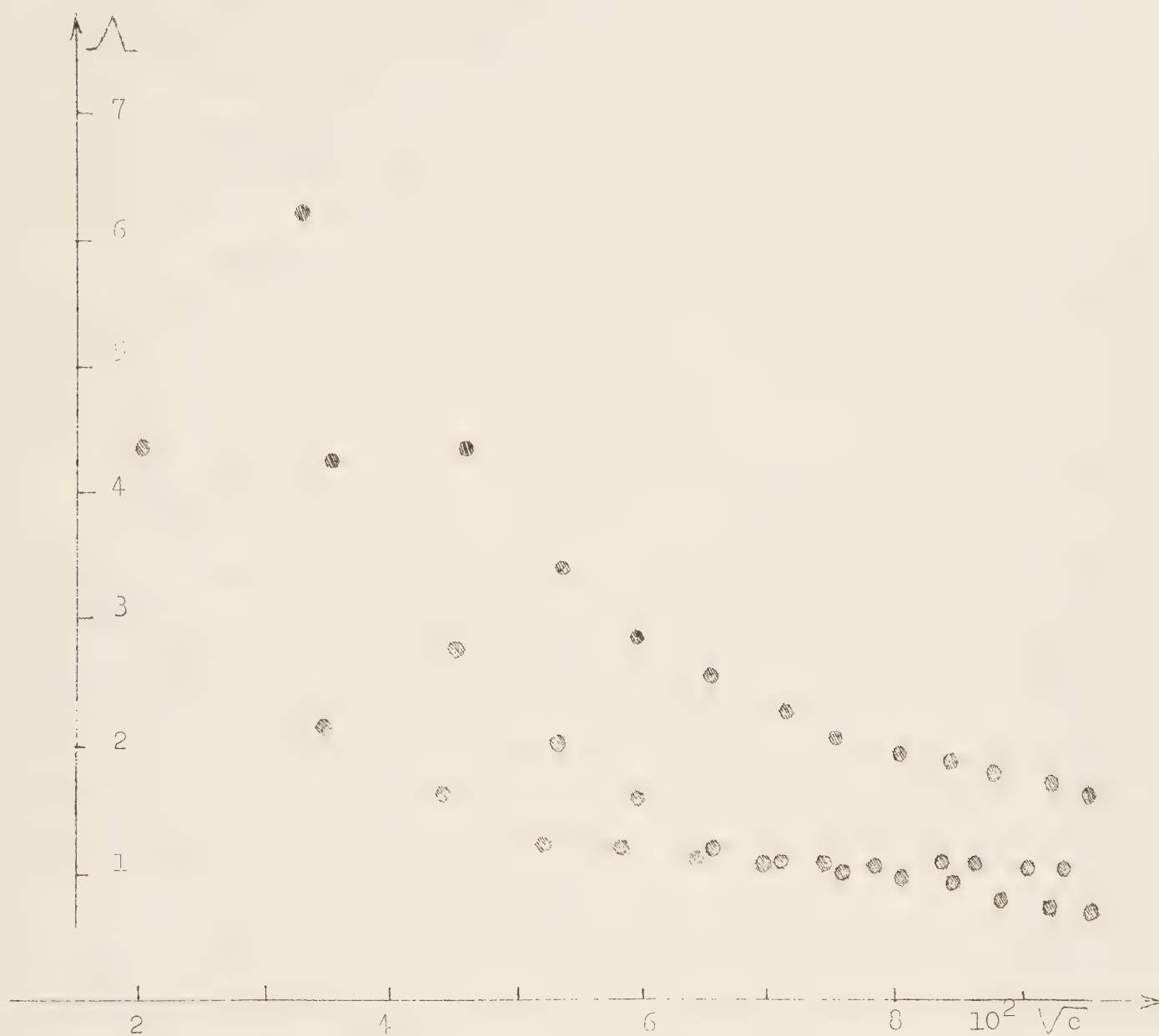


Fig. 22 - Variations de la conductivité équivalente limite de solutions d'acide salicylique dans le diéthylformamide avec la concentration en acide (3 séries de mesures distinctes) .

plus précis ont été obtenus par RAM CHAND PAUL pour quelques acides (59). Le caractère aberrant des résultats de cet auteur (valeur de pK différant de 4 à 6 unités de celles d'autres auteurs) nous a conduit à les rejeter. L'usage d'une méthode de calcul inadaptée, méthode où l'on ignore l'existence d'autres réactions que la dissociation est probablement à la base de la dispersion de ces valeurs.

Faute de pouvoir accéder à l'origine de l'échelle des pH par l'une des méthodes précédentes, nous avons procédé comme suit :
La cellule galvanique :

Electrode de verre à remplissage aqueux (RADIOMETER B)	Solution dans le DIF	KCl sat. ds le DIF	Hg ₂ Cl ₂ , Hg
--	-------------------------	-----------------------	--------------------------------------

a été utilisée. Ses avantages sur les cellules avec transport comportant d'autres électrodes de verre ont été dégagés aux paragraphes précédents (rapidité de la réponse, faible erreur alcaline, faible erreur acide, réversibilité satisfaisante aux ions H^+).

Deux méthodes d'étalonnage ont été utilisées concouramment : l'usage d'une solution tampon acide picrique-picrate, l'usage de solutions d'acide perchlorique déshydraté. Elles conduisent à des résultats très voisins.

SEARS, WOLFORD et DAWSON (36) ont étudié par conductométrie le comportement de l'acide picrique. Sa constante de dissociation serait $6,3 \cdot 10^{-2}$ à $25^\circ C$. L'étude de tampons acide picrique-picrate à l'aide de la cellule considérée devrait nous permettre de déterminer le pH de ces tampons. Nous avons effectué une étude systématique de la variation de la force électromotrice de telles cellules galvaniques, les tampons contenant acide picrique et picrate à concentration équimolaire lorsque cette dernière varie. Les mesures ont été effectuées avec des sels de

potassium, de tétraéthylammonium et de tétrabutylammonium.

Si l'on suppose le sel totalement dissocié, le pH des solutions peut être calculé par l'intermédiaire de la formule :

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{c_{\text{AH}} + c_{\text{H}^+}}{c_{\text{AH}} - c_{\text{H}^+}} + \log \gamma_{\pm}$$

cas particulier de la formule (6 - 4). Comme celle-ci, elle n'est résoluble que par approximations successives; la concentration et non l'activité des ions H^+ intervient dans l'expression de Debye-Hückel permettant de calculer $\gamma_{\pm}$ le coefficient d'activité.

Sur le tableau IX on peut comparer les valeurs calculées et expérimentales.

ΔpH traduit la variation du pH à partir d'une valeur de la concentration prise comme référence. Dans le cas du picrate de tétraéthylammonium, on a effectué une correction liée à la variation de la tension de jonction liquide de l'électrode au calomel avec la concentration en sel de tétraéthylammonium sur la base des indications fournies précédemment.

RITCHIE et MEGERLE considèrent dans un travail récent (37), que l'acide picrique est totalement dissocié dans le diméthylformamide. Les valeurs de ΔpH calculées dans cette hypothèse semblent plus proches des valeurs expérimentales que celles calculées à partir de la constante de dissociation de l'acide picrique donnée par SEARS. Il convient de noter toutefois que ces dernières valeurs ne sont qu'approchées car on a négligé dans ce calcul toute association des sels.

Tableau IX - Variation du pH des tampons acide picrique-picrate dans le diméthylformamide avec la concentration des tampons :

$C_{\text{moles l}^{-1}}$	$\Delta\text{pH}(1)$	$\Delta\text{pH}(2)$	$\Delta\text{pH}(3)$	$\Delta\text{pH}(4)$	$\Delta\text{pH}(5)$
$0,99 \cdot 10^{-3}$	0,82	0,89	0,89	0,85	0,87
1,96. "	0,54	0,61	0,58	0,59	0,59
3,84. "	0,29	0,33	0,31	0,32	0,33
5,66. "	0,17	0,18	0,17	0,17	0,18
7,40. "	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
9,09. "	0	0	0	0	0

- (1) calculé à partir du pK de l'acide picrique.
 (2) tampons acide picrique-picrate de tétrabutylammonium
 (3) tampons acide picrique-picrate de potassium
 (4) tampons acide picrique-picrate de tétraéthylammonium
 (5) calculés en considérant une dissociation totale de l'acide picrique.

Dans les deux hypothèses envisagées : dissociation partielle ou totale de l'acide picrique, les pH calculés du tampon acide picrique 10^{-2}N , picrate de potassium 10^{-2}N seraient respectivement de 2,22 et 2,17.

Nous avons d'autre part comparé les tensions de cellule obtenues pour divers tampons à la tension de cellule pour une solution 10^{-2}N en acide perchlorique déshydraté par la technique de COETZEE (38). Le pH calculé de cette dernière solution est 2,13. Les indications de la cellule utilisée, sont sujettes à variations légères dans les solutions d'acide perchlorique, comme

le montrent les chiffres déjà cités (tableau VII).

Pour le tampon précédent la valeur moyenne du pH, obtenue est 2,21.

L'ensemble des considérations précédentes nous a conduit à adopter comme référence pour la détermination d'une échelle de pH la valeur $2,20 \pm 0,05$ comme pH du tampon acide picrique 10^{-2}M - picrate de potassium 10^{-2}M .

A partir de cette valeur, pH_1 , on a déterminé la valeur pH_2 du pH d'un certain nombre de tampons par la mesure des tensions réversibles de la cellule décrite. La formule de comparaison se déduit de (4 - 12).

$$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = \frac{F(^1U_{\text{rev}} - ^2U_{\text{rev}})}{k}$$

où

$^1U_{\text{rev}}$ est la tension réversible de la cellule lorsque la solution a pour pH, pH_1

et

$^2U_{\text{rev}}$ est la tension réversible de la cellule lorsque la solution a pour pH, pH_2

Nous donnons ci-dessous le pH de quelques tampons de concentration 10^{-2}M en acide et 10^{-2}M en un sel de cet acide à 25°C dans le diméthylformamide.

Tableau X - pH de quelques tampons (concentrations $10^{-2}M$ en acide et en sel).

acide picrique - sel de potassium	2,20 $\pm$ 0,05
dinitro-2,6 phénol - sel de potassium	6,05 "
acide salicylique - sel de sodium	7,94 "
paranitrobenzoïque - sel de lithium	10,00 "
acide benzoïque - sel de lithium	11,70 "

4 - Dissociation des acides dans les mélanges eau-méthanol, dans le méthanol anhydre et dans le diméthylformamide.

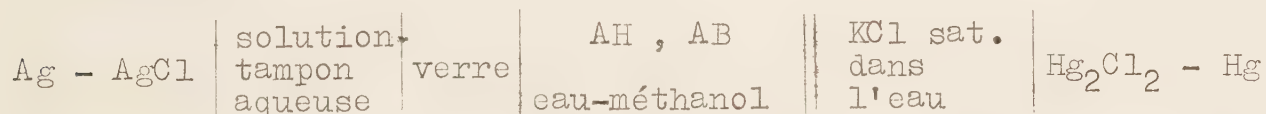
Les constantes de dissociation des acides dans les solvants mixtes eau-méthanol et dans le méthanol anhydre ont été obtenues par diverses méthodes potentiométriques. Les calculs sont toujours effectués par la formule (6-4) plus ou moins simplifiée.

$$pK = pH - \log \frac{m_{AB}^* + m_{H^+}}{m_{AH}^* - m_{H^+}} - \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}} \quad (6-4)$$

le sel AB étant soit introduit, soit obtenu par neutralisation de l'acide dans la solution. Le plus souvent on est placé dans les conditions où $m_{AB}^* = m_{AH}^*$

a - solvant mixte eau-méthanol

Nous avons insisté sur les propriétés de la cellule galvanique :



utilisée dans ce travail ; une telle cellule ne peut fournir que

des résultats de précision moyenne. Son étalonnage est effectué à l'aide de tampons de pH connu (32 - 33) définis dans le solvant considéré.

Si l'on procède par titrage, la solution d'acide dans le milieu étudié est neutralisée par une solution de potasse dans le même milieu. Le pH au point de demi-neutralisation conduit au pK par la formule (6 - 4) où l'on considère que $\alpha = 1$ et

$\gamma_{AH} = 1$, γ_{A^-} étant calculé par la formule de Debye - Hückel.

De nombreux résultats ont été acquis par cette méthode en collaboration avec N. GUEGUEN et sont rapportés dans sa thèse de 3^o cycle (39). Nous ne donnerons ici que les résultats obtenus indépendamment. Ces résultats sont groupés dans le tableau XI. Comme les suivants ils ont été acquis à 25° C ; ils sont exprimés dans une échelle liée à l'échelle molale des concentrations. La précision de lecture du pHmètre utilisé, les variations possibles entre l'étalonnage et la mesure de la tension de diffusion de l'électrode de référence, l'imprécision du coefficient d'activité calculé ne permettent pas d'espérer une précision absolue supérieure à 0,02 unité ; la reproductibilité d'une même mesure est généralement de l'ordre de 0,01. Régulièrement, un contrôle est effectué par la mesure du pK d'un acide (l'acide acétique par exemple) connu avec précision dans ces milieux.

Les phénols étudiés par cette méthode ont aussi fait l'objet d'une étude spectrophotométrique. L'étude de l'absorption de ces phénols dans divers tampons jointe à l'étude de l'absorption des mêmes phénols sous forme moléculaire (en milieu acide) et de leurs ions phénates (en milieu basique) permet de parvenir au pK par la formule (6 - 6)

$$pK = pH - \log \frac{D - D_{AH}}{D_{A^-} - D} - \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}$$

où D , D_{A^-} et D_{AH} sont respectivement les densités optiques de solutions de concentrations égales en acide dans un tampon de pH connu, dans une solution concentrée en potasse et dans une solution concentrée en acide chlorhydrique, toutes solutions dans le mélange de solvant considéré.

La mesure du pH des solutions tamponnées utilisées dans cette méthode spectrophotométrique est effectuée comme précédemment ; ces tampons sont choisis de telle façon que leur pH soit voisin du pK du phénol étudié. Les résultats obtenus provenant de valeurs moyennes de séries de mesures à différentes longueurs d'ondes de résultats convergents sont aussi groupés sur le tableau XI. Les valeurs de pK dans l'eau citées ici ont été relevées dans les tables (40) ou déterminées.

Les solutions tampons de l'acide étudié et d'un sel de cet acide à concentration équivalente ont aussi été préparées par pesée après préparation et purification des sels. La mesure du pH est alors effectuée à l'aide d'un pHmètre gradué au $1/1000^\circ$ d'unité de pH. Le calcul est identique. Dans le cas où $m_H + \ll m_{AB}^*$ (mélange à 80 % de méthanol) nous avons pu utiliser la méthode d'extrapolation de la tension de cellule en fonction de la racine carré de la concentration décrite p.39 ; les droites obtenues sont alors comparées à la droite correspondant aux tampons acide acétique - acétate de potassium dans le même milieu ; le pK de l'acide acétique est connu de façon précise dans ce mélange. On espérait réaliser ainsi l'élimination tant du coefficient d'activité que de la tension de diffusion. L'élimination de celle-ci nécessiterait des mobilités voisines de l'ion acétate et de l'ion carboxylate considéré ; ce qui n'est probablement pas le cas puisque les pentes des droites d'extrapolation sont différentes (fig. 23).

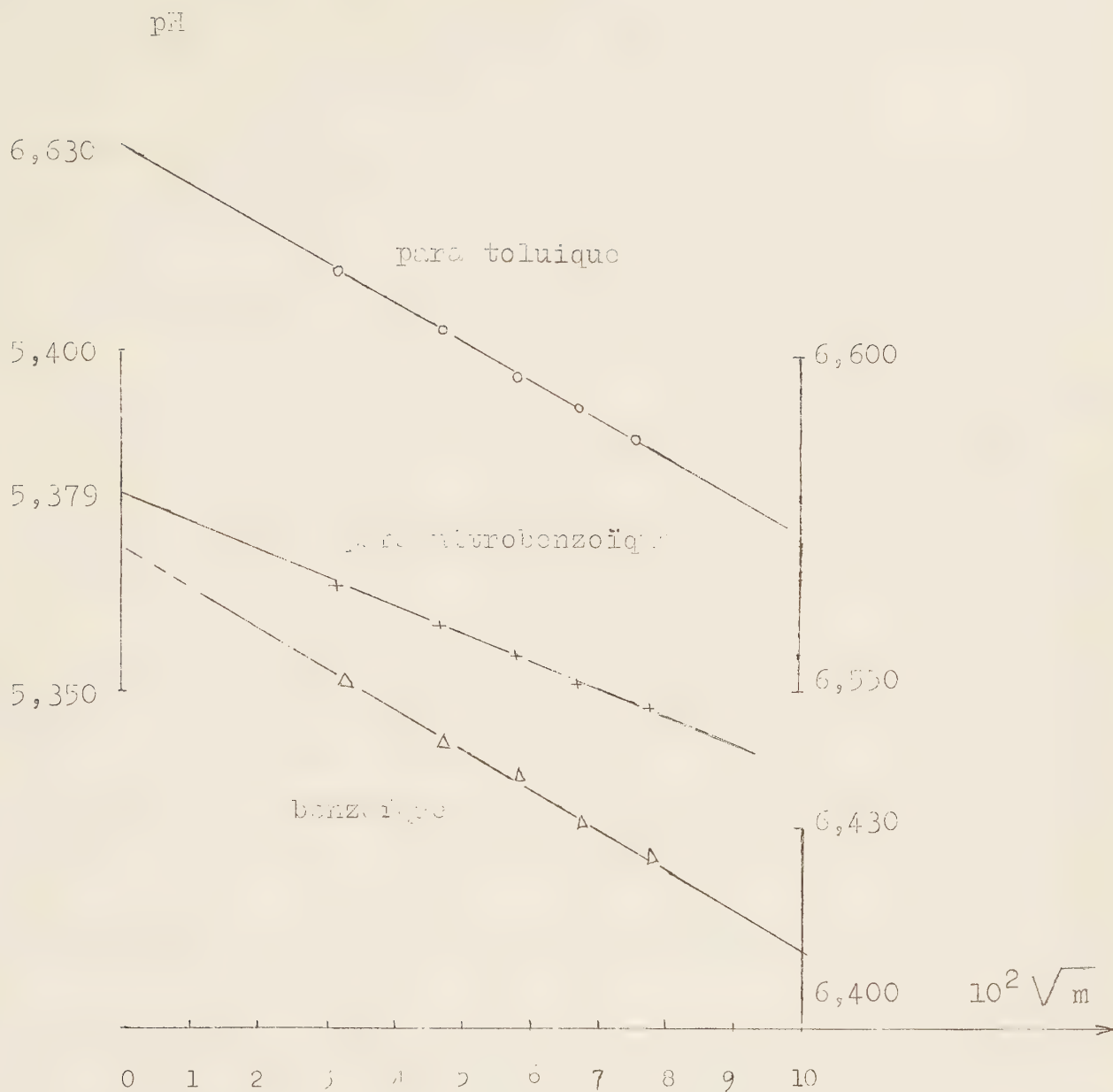


Fig. 23 - Extrapolation des pH mesurés de solutions tampons de concentration m en acide et $\frac{1}{2}m$ en sel alcalin de ces acides à dilution infinie dans un solvant comportant 80 % de méthanol en poids .

Tableau XI - pK en solvant eau-méthanol de quelques nitrophénols à 25° C - échelle molale - mesures potentiométriques (p) et spectrophotométriques (s).

% en poids de méthanol		0	20%	40%	60%	80%
dinitro-2,6 phénol	p		3,89	4,11	4,38	4,97
	s	3,71	3,90	4,11	4,33	4,80
dinitro-2,4 phénol	p		4,22	4,33	4,57	5,15
	s	4,11	4,21	4,28	4,53	4,99
dinitro-2,5 phénol	p		5,36	5,56	5,81	6,32
	s	5,22	5,36	5,56	5,79	6,22
dichloro-2,6 nitro-4 phénol	p		3,79	3,98	4,20	4,80
	s	3,55	3,75	3,97	4,21	4,66
dibromo-2,6 nitro-4 phénol	p		3,67	3,83	4,09	4,64
	s	<u>3,38</u>	3,65	3,82	4,04	4,45
acide cacodylique	p	6,26	6,47	6,77	7,14	7,64

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XII. Nous avons noté pour chaque acide, le nombre n de mesures faites à des concentrations différentes : δ est l'écart moyen des valeurs de pK calculées si n est égal à 5, l'écart maximum de ces valeurs si n est inférieur à 5. Concentrations et pH utilisés dans les calculs étant exprimés dans l'échelle molale, les valeurs de pK obtenues le sont aussi.

Les sels alcalins utilisés sont le benzoate de lithium, le paranitro-benzoate et le paraméthylbenzoate de potassium.

On notera que la reproductibilité des valeurs de pK obtenues est généralement meilleure que 0,005. Toutefois une variation éventuelle du potentiel de jonction liquide entre l'étalonnage et la mesure du pH du tampon limite cette précision.

Tableau XII - Constantes de dissociation à 25° C de quelques acides benzoïques.

MeOH %	benzoïque			paranitrobenzoïque			paratoluique		
	n	pK	δ	n	pK	δ	n	pK	δ
0	5	4,19 ₈	0,005	2	3,39 ₉	0,003			
16,3	5	4,50 ₇	0,004	1	3,64 ₅		2	4,69 ₉	0,007
33,3	4	4,93 ₈	0,004	2	3,99 ₉	0,012	5	5,15 ₈	0,004
52,1	5	5,47 ₇	0,002	3	4,40 ₅	0,012	5	5,67 ₃	0,003
68,1	5	5,92 ₅	0,003	5	4,85 ₃	0,005	5	6,12 ₅	0,005
80	5	6,47 ₂		5	5,37 ₉		5	6,63 ₀	

On notera sur le tableau XI que l'étude par titrage potentiométrique d'une part, par spectrophotométrie d'autre part, nous a conduit pour chacun des cinq phénols étudiés à des valeurs identiques pour des teneurs inférieures à 60% à des valeurs différentes pour une proportion supérieure de méthanol dans le mélange solvant. Il est intéressant de rapprocher des valeurs ainsi obtenues pour le dinitro-2,6 phénol celles publiées par KORTUM (ramenées à l'échelle molale) provenant de mesures conductométriques

et spectrophotométriques (41), ces dernières étant effectuées par une méthode différente et plus précise. On notera sur la figure 24 qu'elles divergent aussi à partir de la même teneur en méthanol.

Cette différence ne peut être attribuée à une dissociation incomplète du phénate alcalin dans le mélange à 80% de méthanol par exemple : la constante spectrophotométrique serait inférieure à la constante potentiométrique, et elle lui est supérieure.

Nous avons émis l'hypothèse d'une ionisation partielle du phénol (42) $AH \rightleftharpoons A^-H^+ \rightleftharpoons A^- + H^+$. On obtiendrait bien dans ce cas des résultats différents en potentiométrie et en spectrophotométrie : les spectres électroniques d'un ion libre ou associé en paire sont généralement identiques. L'électrode de verre n'est, par contre, susceptible d'échanger que des ions H^+ libres. Dans cette hypothèse, la constante spectrophotométrique calculée devrait varier avec le pH du tampon ; les mesures effectuées dans cette perspective montrent que ces variations ne sont pas très significatives ; les constantes d'ionisation calculées ainsi sont importantes (42), de l'ordre de 10^{-1} . La vérification de l'hypothèse avancée imposerait des mesures plus précises.

Hormis les valeurs correspondant au dinitro-2,6 phénol données par KORTUM, valeurs dont on peut juger de la concordance avec les nôtres sur la figure 24, il n'existe pas à notre connaissance de détermination de constantes de dissociation pour les phénols étudiés ici en solvants mixtes eau-méthanol.

La valeur obtenue pour le pK de l'acide benzoïque dans l'eau est légèrement inférieure à celles données par d'autres

auteurs. Récemment SMOLYAKOV et PRIMANCHUCK (43) ont obtenu par conductométrie précise la valeur 4,203 ; par des études potentiométriques ELLIS (44) avait obtenu 4,212 ; BRIEGLEB et BIEBER (45) 4,201 ; GRUNWALD (46) 4,204.

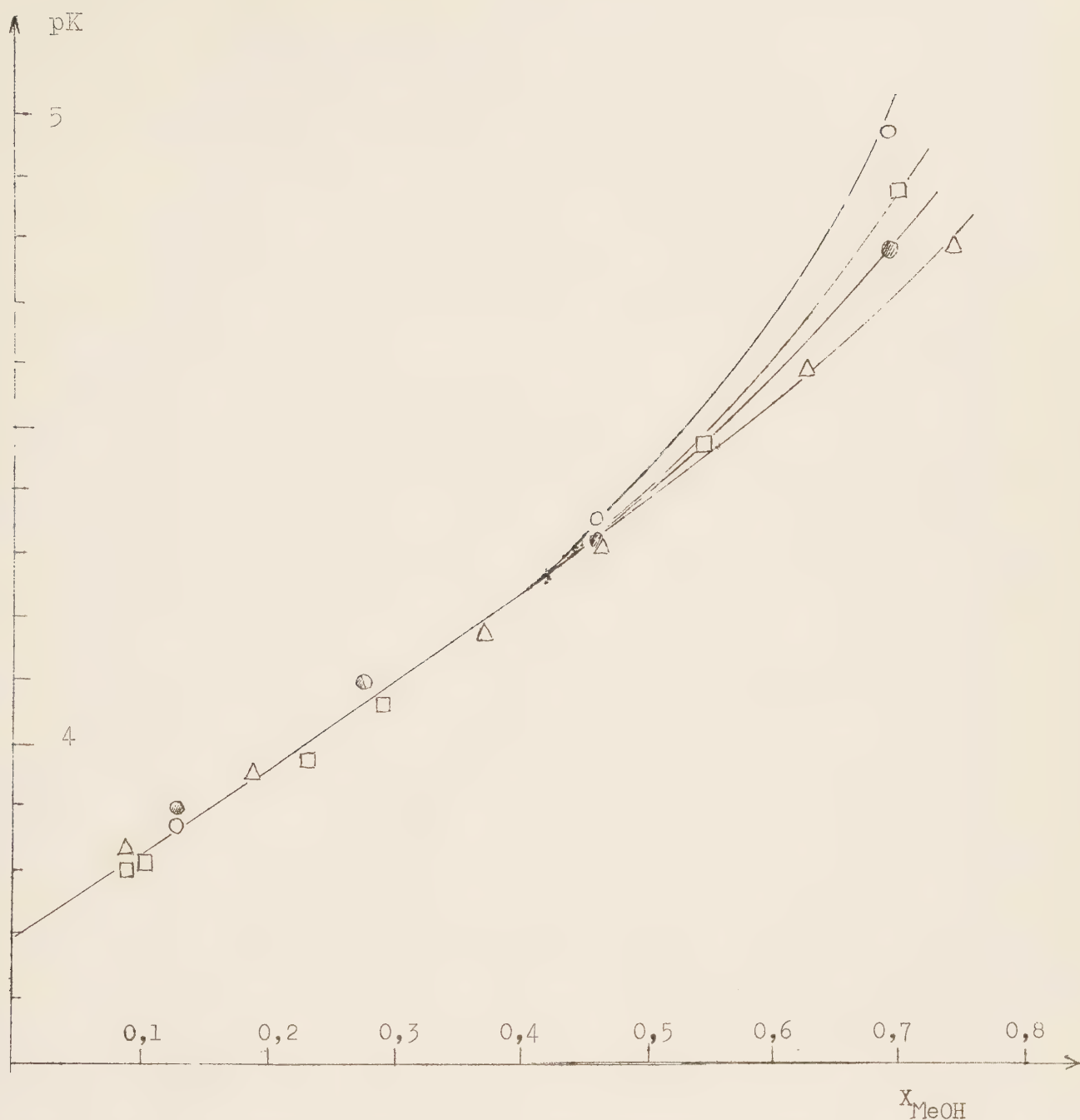
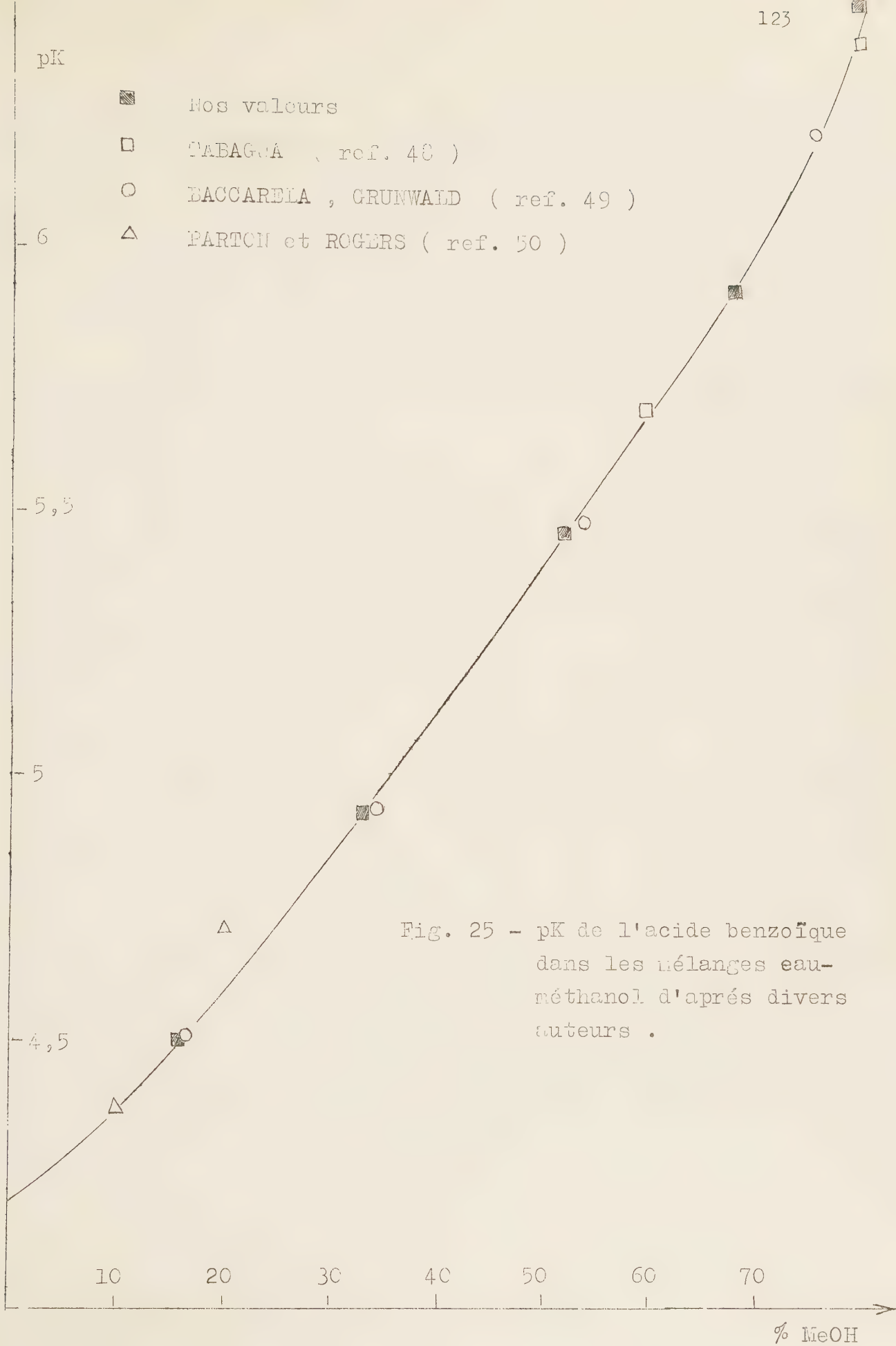


Fig. 24 - Variation du pK du dinitro-2,6 phénol obtenu par diverses méthodes, avec la fraction molaire en méthanol

- | | |
|----------------------|---------------|
| ● spectrophotométrie |] nos valeurs |
| ○ potentiométrie | |
| □ spectrophotométrie |] KORTUM |
| △ conductométrie | |



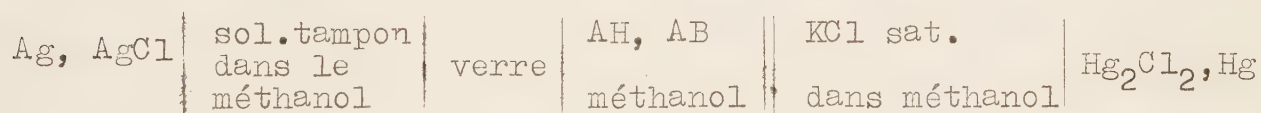
Pour ce même acide, les déterminations antérieures aux nôtres en solvants mixtes eau-méthanol leur sont comparées sur la figure 25. Nous avons utilisé si nécessaire, les valeurs corrigées par BATES (47) (ramenées à l'échelle molale pour des solvants où la teneur en méthanol est exprimée en poids). Le bon accord entre ces valeurs et les nôtres permet de conclure à la validité de la méthode utilisée.

Le pK de l'acide paranitrobenzoïque dans l'eau obtenu ici est inférieur à ceux donnés par BRIEGLEB et BIEBER (51) 3,44 et par DIPPY (52) 3,42.

b - méthanol anhydre.

La méthode la plus largement utilisée dans ce milieu est la méthode de titrage potentiométrique. Espérant obtenir des sels plus fortement dissociés et surtout plus solubles, nous avons eu recours pour ces titrages au méthoxyde de tétrabutylammonium préparé en solution.

Nous avons utilisé la cellule galvanique :



bien qu'elle ne présente pas d'avantages certains sur une cellule où l'électrode de verre serait à remplissage aqueux.

Les calculs ont été effectués par la formule (6-4), m_{H^+} est toujours négligeable sauf dans le cas de l'acide picrique. Les constantes de dissociation des sels de tétrabutylammonium dans le méthanol sont comprises entre $2 \cdot 10^{-2}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ M, soit, à la concentration où nous travaillons ($2 \cdot 10^{-3}$ M), une valeur de $\log \alpha$ comprise entre -0,02 et -0,04. Faute de données plus précises, nous avons adopté une valeur moyenne -0,03.

Pour les acides de pK relativement élevé, comme les mononitrophénols ou les acides benzèneboriques par exemple, le point de demi-neutralisation n'est pas déterminé à partir des courbes, où la neutralisation est peu marquée, mais calculé. Le pK est alors déduit des concentrations des espèces en solution et des valeurs du pH pour quelques points voisins de la neutralisation.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau XIII. On y a joint quelques résultats provenant des mesures spectrophotométriques conduites de façon analogue à celles décrites plus haut ; on ne constatera ici aucune divergence notable entre constantes déterminées par potentiométrie ou par spectrophotométrie.

Enfin deux acides* ont été étudiés par la méthode de comparaison des courbes d'extrapolation des tensions de cellule obtenues avec des tampons benzoïque - benzoate de potassium d'une part, acide carboxylique - carboxylate de potassium d'autre part à concentration équivalente en acide et en sel. Nous avons pu constater que, si ces courbes s'infléchissent en milieu dilué, elles se déduisent pratiquement par translation les unes des autres, ce qui permet d'obtenir une valeur de la différence de pK indépendante de la concentration pourvu que celle-ci soit identique dans les deux tampons. Cette technique de comparaison est donc plus satisfaisante que la précédente.

Un premier travail effectué avec une cellule galvanique comportant une électrode au calomel dont la jonction était constituée par une solution de chlorure de lithium dans le méthanol nous avait conduit (53) à des résultats parfois sensiblement différents, parfois analogues à ceux donnés ici. Les mobilités des ions chlorure et lithium dans le méthanol (respectivement 4,12 et $5,43 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) sont suffisamment différentes pour que l'on puisse s'attendre à des variations plus importantes de la tension de diffusion avec la nature des produits en solution que dans le cas du chlorure de potassium.

Tableau XIII - Constantes de dissociation de quelques acides de fonctions chimiques diverses dans le méthanol à 25° C (échelle molale).

	pK(MeOH)	pK(H ₂ O)	Δ pK
<u>Acides carboxyliques, mesures potentiométriques</u>			
acétique	9,52	4,76	4,76
propionique	9,71	4,86	4,85
butyrique	9,69	4,78	4,91
phénylacétique	9,27	4,31	4,96
benzoïque	9,27	4,21	5,06
p-méthylbenzoïque	9,45	4,37	5,08
m-méthylbenzoïque	9,37	4,27	5,10
p-bromobenzoïque	8,83	3,98	4,85
m-bromobenzoïque	8,71	3,82	4,89
para-chlorobenzoïque	8,93	3,98	4,95
métachlorobenzoïque	8,70	3,84	4,86
paranitro-benzoïque	8,22	3,43	4,79
métanitrobenzoïque	8,22	3,50	4,72
orthonitrobenzoïque *	7,68	2,21	5,47
dinitro-2,4 benzoïque	6,44	1,33	5,11
dinitro-3,5 benzoïque *	7,45	2,82	4,63
cinnamique (trans)	9,31	4,44	4,87
paranitrocinnamique	8,83	4,05	4,78
métachlorocinnamique	9,06	4,29	4,77
métanitrocinnamique	8,89	4,11	4,78
<u>Acides thiolcarboxyliques</u>			
thiolacétique	7,80	3,43	4,37
thiolpropionique	7,98	3,48	4,50
thiolbutyrique	7,98	3,43	4,55
thiolbenzoïque	7,38	2,66	4,72

Tableau XIII - Suite -

	pK(MeOH)	pK(H ₂ O)	ΔpK
<u>Acides organiques du phosphore, mesures potentiométriques</u>			
benzènephosphonique	6,83	1,90	4,93
chlorométhylphosphonique	5,91	1,29	4,62
benzènephosphinique	6,47	1,54	4,93
diphénylphosphinique	5,66	2,3	3,4
<u>Acides benzèneboriques, mesures potentiométriques</u>			
benzèneborique	10,80	8,83	1,97
paraméthylbenzèneborique	11,20	9,16	2,04
parabromobenzèneborique	10,3	8,66	1,6
métanitrobenzèneborique	8,64	7,23	1,41
<u>Phénols, mesures potentiométriques et spectrophotométriques</u>			
trinitro-2,4,6 phénol	3,67(p)	0,29	3,38
acide méthylpicrique	4,46(p)	0,81	3,65
dibromo-2,6 nitro-4 phénol	7,31(p)	3,38(s)	3,93
dichloro-2,6 nitro-4 phénol	7,40(p)	3,55(s)	3,85
dinitro-2,6 phénol	7,63(p)	3,71	3,92
	7,61(s)		
dinitro-2,4 phénol	7,75(p)	4,11	3,64
dinitro-2,5 phénol	8,98(p)	5,22	3,76
	8,98(s)		
dinitro-3,5 phénol	10,21(p)	6,66(p)	3,55
tribromo-2,4,6 phénol	10,10(p)	6,10(s)	4,00
paranitrophénol	11,09(p)	7,15	3,94
	11,07(s)		
orthonitrophénol	11,39(p)	7,22	
métanitrophénol	12,07(p)	8,39	

La précision des résultats obtenus ici est essentiellement liée aux variations du potentiel normal de l'électrode de verre et de la tension de diffusion de l'électrode de référence entre l'étalonnage et la mesure. Nous avons dit au paragraphe 2 ce qu'il fallait en penser. La figure 15 montre que la variation de la tension a toutes chances d'être inférieure à 2mV. On a admis une précision de l'ordre de 0,02 unité pK. La reproductibilité est, elle de l'ordre de 0,01 unité.

Dans le tableau précédent, certaines valeurs de pK dans l'eau ont été relevées dans les tables, d'autres, soulignées, ont été déterminées par nous, par des techniques analogues à celles utilisées dans le méthanol.

Un certain nombre de ces résultats peuvent être comparés aux résultats fournis par divers auteurs (tableau XIV). Pour permettre cette comparaison, nous avons exprimé tous les pK dans l'échelle des molalités.

Tableau XIV - Comparaison des valeurs de pK pour quelques acides aux valeurs fournies par d'autres auteurs.

	Nos valeurs	Autres résultats
acide acétique	9,52	9,522(54), 9,52(55), 9,62(49) 9,68(48)
acide benzoïque	9,27	9,28(55), 9,28(49), 9,38(48)
acide picrique	3,67	4,82(56), 3,64(57)
dinitro-2,6 phénol	7,63	7,646(41), 7,66(56)
dinitro-2,5 phénol	8,98	7,45(56)
dinitro-2,4 phénol	7,85	7,86(56)
acide phénylacétique	9,27	9,27(58)

Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les résultats d'autres auteurs, hormis deux de TABAGUA (48) pour les acides acétiques et benzoïques et ceux d'IZMAILOV (56) pour l'acide picrique et le dinitro-2,5 phénol. Il convient de noter d'une part que le résultat obtenu pour l'acide picrique est voisin de celui déduit par MAC INNES des mesures conductométriques de GOLDSCHMIDT (57), d'autre part que la valeur 8,98 du pK du dinitro-2,5 phénol a été obtenue par deux techniques indépendantes, la potentiométrie et la spectrophotométrie, elle ne semble donc guère contestable. La valeur 9,27 citée en référence pour l'acide phénylacétique a été calculée à partir du pK 9,52 de l'acide acétique et de la différence de pK entre ces deux acides, donnée par KILPATRICK et FACKENTHAL (58).

c - Diméthylformamide .

Nous avons utilisé, comme lors de la définition de l'échelle de pH dans ce milieu, la cellule :

Electrode de verre	AH, AB	KCl saturé	
à remplissage aqueux	dans le	dans le	Hg ₂ Cl ₂ , Hg
(RADIOMETER B)	DMF	DMF	

l'étalonnage de cette cellule étant effectué avec le tampon acide picrique - picrate de potassium étudié précédemment.

La méthode employée, méthode d'étude de solutions tampons de concentrations équivalentes c_{AH}^* en un acide AH et en un sel de cet acide AB, c_{AB}^* , lorsque varie la concentration $c = c_{AH}^* = c_{AB}^*$ a été décrite p. 39

On porte la tension de cellule en fonction de la racine carrée de la concentration c , pour des valeurs de c comprises entre $10^{-2}M$ et $10^{-3}M$. L'extrapolation conduit, compte-tenu de l'étalonnage de la cellule, au pK de l'acide étudié, la constante d'association n'intervenant pas, comme nous l'avons montré, dans le calcul de la tension de cellule à cette limite.

Si l'on admet la validité de l'équation limite de Debye-Hückel aux faibles concentrations, $\log y_{A-}$ est une fonction linéaire de $\sqrt{c}$. Les autres termes de l'équation (6-4) suivent, lors de l'extrapolation, des lois plus complexes de variation avec la concentration. Il conviendrait d'autre part de tenir compte d'une variation éventuelle du potentiel de jonction liquide de l'électrode au calomel lors de la dilution. Les résultats expérimentaux sont cependant assez bien représentés par une loi linéaire de variation avec $\sqrt{c}$; mieux, les droites d'extrapolation correspondant à une étude des solutions d'un même acide avec différents sels de cet acide sont généralement convergentes en un point où $c = 0$.

L'allure des courbes d'extrapolation de pente supérieure à la pente prévue par la loi limite de Debye-Hückel montre que l'association du sel n'est pas négligeable et qu'elle diffère, pour un même anion, d'un cation à l'autre (fig. 26).

Nous avons calculé, dans le cas d'un acide ne présentant pas d'association acide-anion, les constantes de dissociation des sels à partir des valeurs obtenues en comparant à la courbe théorique de DEBYE-HÜCKEL, les courbes expérimentales d'extrapolation. On obtient ainsi (fig. 26) les constantes d'association suivantes : pour les salicylates de sodium : 110, de lithium : 100, de tétrabutylammonium : 70, de potassium : 50.

Il semble en général que les sels de potassium sont plus fortement dissociés et permettent une extrapolation plus rigoureuse ; malheureusement, les sels de potassium sont moins solubles que les sels de lithium et nous avons été contraints assez souvent de recourir à l'usage de ces derniers.

Quelques unes des courbes ayant servi à ces déterminations sont reproduites sur la figure 27. L'essentiel des résultats obtenus sont groupés sur le tableau XV. La précision relative de ses valeurs est 0,02 ; la précision absolue de l'ordre de 0,05.

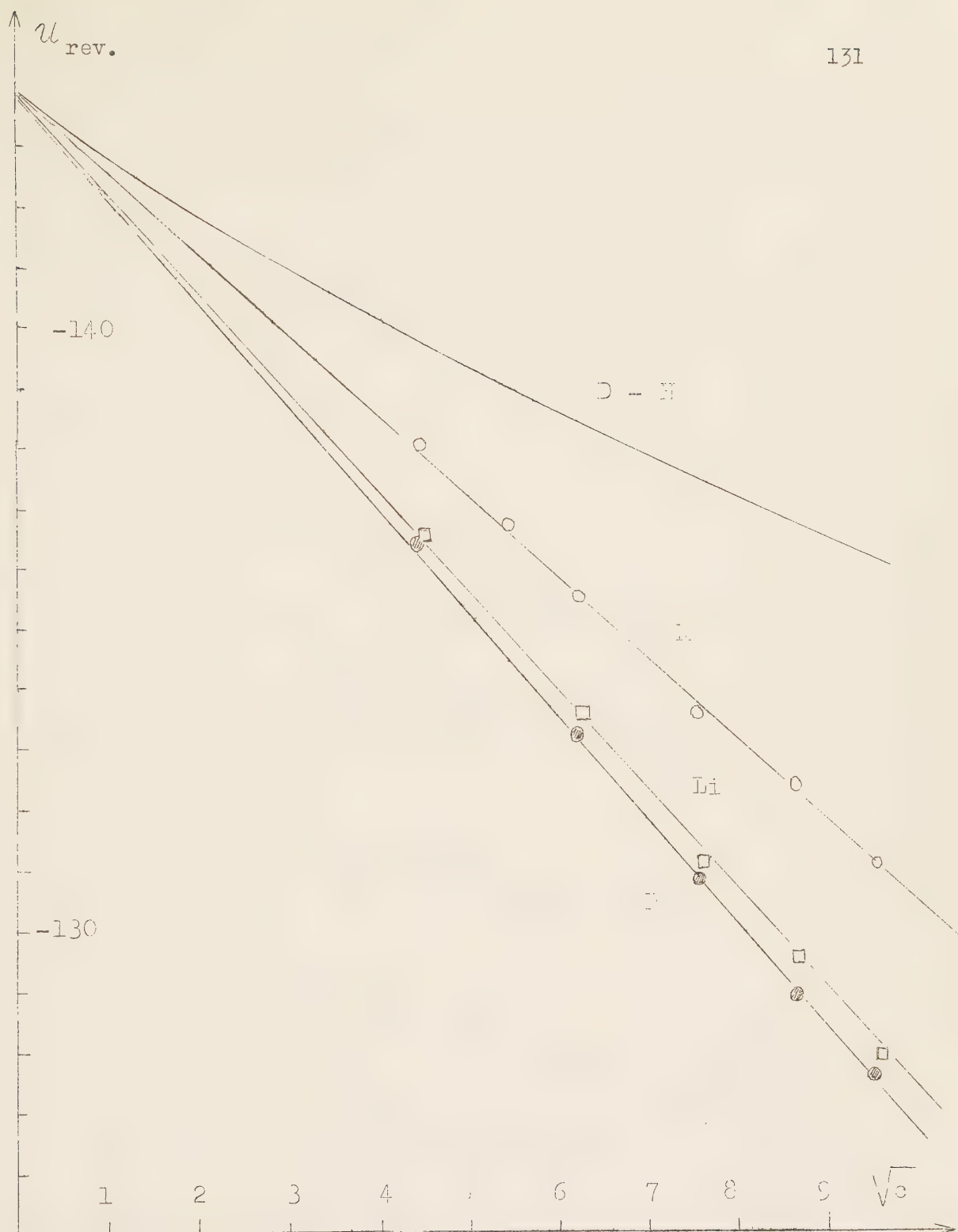


Fig. 26 - Variation de la tension électrique de cellule avec la concentration c en acide salicylique et c en sel alcalin de cet acide (K, Li ou Na)
D.H. - courbe calculée par la loi de Debye-Hückel)

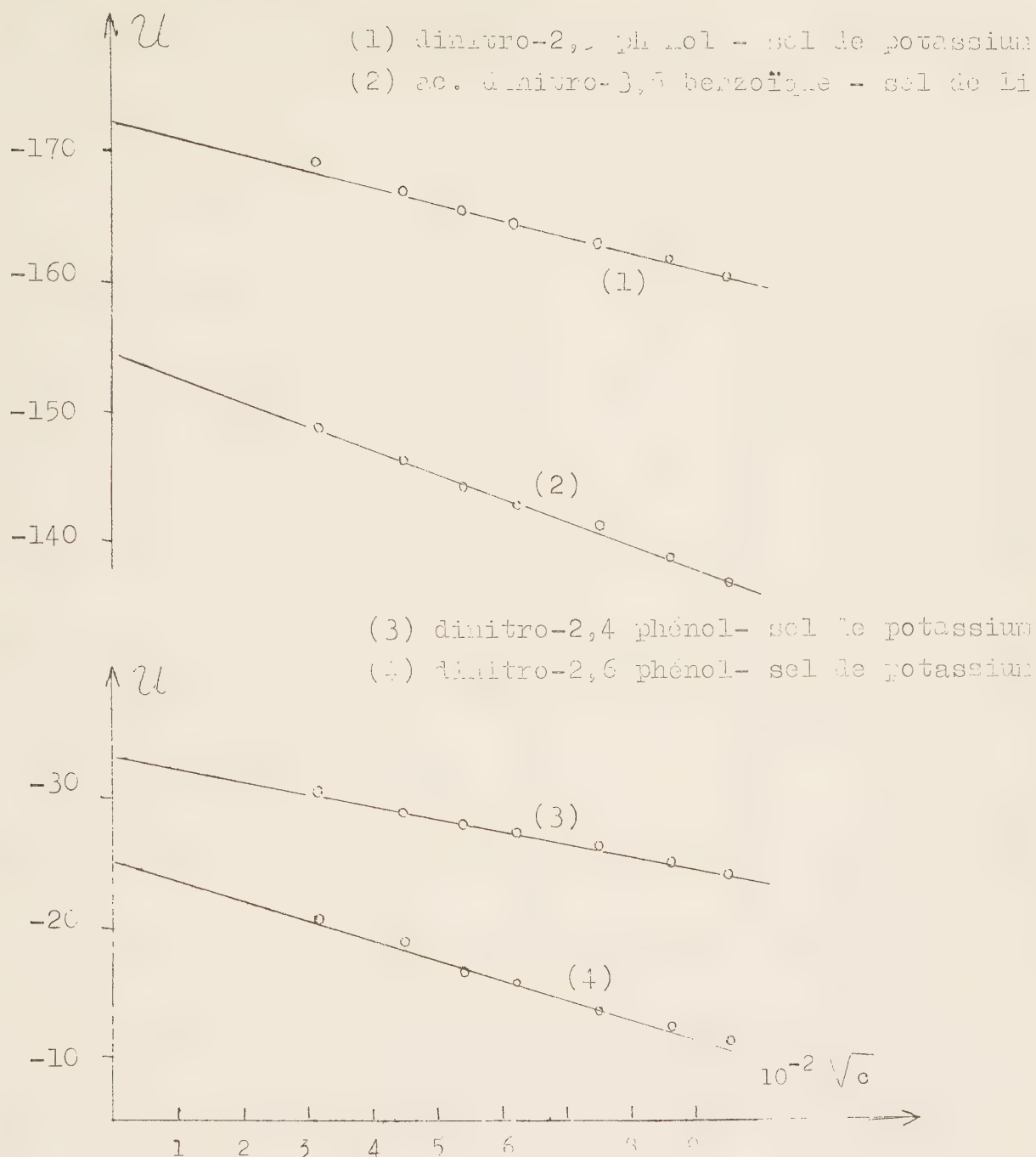


Fig. 27 - Variation de la tension de cellule avec la concentration en sel et en acide de divers tampons dans le diméthylformamide .

Tableau XV - Constantes de dissociation de quelques acides carboxyliques et de quelques phénols dans le diméthylformamide à 25°C.

Acide	cation du sel utilisé	pK
Dibromo-2,6 nitro-4 phénol	K	5,71
Dichloro-2,6 nitro-4 phénol	Na	5,72
Dinitro-2,6 phénol	K	6,18
Dinitro-2,4 phénol	K	6,34
Dinitro-2,5 phénol	K	8,62
Paranitrophénol	K	12,19
Orthonitrophénol	K	12,20
Dichloro-2,6 phénol	K	12,56
Acide dinitro-3,5 benzoïque	Li	8,49
Acide orthonitrobenzoïque	K	10,06
Acide paranitrobenzoïque	Li	10,63
Acide orthochlorobenzoïque	Li	11,18
Acide benzoïque	Li	12,28
Acide salicylique	K	8,24
	Li	8,24

Certaines des constantes de dissociation données dans ce tableau peuvent être comparées aux valeurs données précédemment par nous-même . Rappelons que ces dernières ont été aussi déterminées par une méthode potentiométrique . Les équilibres étaient constitués par des mélanges d'un acide et de son sel de tétrabutylammonium 10^{-2} M. L'étalonnage était effectué à l'aide d'un tampon acide picrique-picrate de tétraéthylammonium dont

le pH était calculé d'une façon sommaire à partir du pK de l'acide picrique donné par SEARS. On admettait que la dissociation du sel était totale pour une concentration de $10^{-2}M$, ce qui est fort contestable, nous l'avons vu ; on admettait d'autre part que la constante d'association acide-anion n'intervenait pas à cette concentration dans le calcul de la tension de cellule, ce qui l'est aussi.

Il n'est donc pas surprenant que les valeurs obtenues diffèrent sensiblement des résultats précédents, sans s'en écarter toutefois de façon excessive (tableau XVI).

PETROV et UMANSKI ont étudié dans le même temps que nous (60) certains des phénols et des acides dont les pK sont donnés ici. La technique utilisée repose sur l'usage d'une cellule galvanique sans transport comportant une électrode de verre et une électrode Ag-AgCl. Il convient de noter que cette méthode n'est pas plus rigoureuse que celle utilisée ici, l'argent étant susceptible de former en milieu organique des complexes avec les anions présents. Les valeurs données par ces auteurs ne sont d'ailleurs pas très différentes des nôtres.

Nous ne saurions cependant accepter la valeur 3,65, du pK de l'acide picrique ; PETROV et UMANSKI ne semblent pas avoir remarqué que la courbe d'extrapolation qu'ils donnent n'est pas très différente de celle que l'on obtiendrait avec un acide fort. Nous avons vu au paragraphe 3 que la valeur 1,20 donnée par SEARS permettait de calculer les valeurs théoriques de la variation de pH des tampons picrique-picrate parfaitement compatibles avec les valeurs expérimentales.

Le pK du paranitrophénol dans le diméthylformamide a été mesuré par RITCHIE et MEGERLE (37), qui obtiennent 12,34 ; dans leur travail, la purification du solvant est plus poussée et les mesures sont plus précises que dans le nôtre ; seul l'étalonnage

effectué avec des solutions d'acide picrique considéré comme un acide fort peut être critiquable. Précédemment PARKER avait obtenu 10,9 (62) par une méthode spectrophotométrique qui semble contestable.

Tableau XVI - Comparaison des valeurs de pK obtenues avec les valeurs d'autres auteurs.

	ce travail	le précédent	PETPOV UMANSKI	autres auteurs
dichloro-2,6 nitro-4 phénol	5,72	5,54		
dinitro-2,6 phénol	6,18	6,03	6,07	3,0 (61)
dinitro-2,4 phénol	6,34	6,45	6,36	
dinitro-2,5 phénol	8,62	8,63	8,78	
paranitrophénol	12,19	11,81	11,84	12,34 (37) 10,9 (62)
orthonitrophénol	12,20		12,14	
acide picrique			3,65	3,0 (61) 1,20 (36)
acide benzoïque	12,28		12,20	
acide salicylique	8,24	7,99		5,9 (61)
acide orthochlorobenzoïque	11,18			8,6 (61)

5 - Détermination de quelques constantes d'homoconjugaison dans le diméthylformamide.

Ces constantes ont été déterminées à l'aide de la cellule galvanique utilisée dans les chapitres précédents, les calculs étant effectués par une méthode donnée par KOLTHOFF (11) et décrite au chapitre 1 paragraphe 6 .

On fait varier le rapport de la concentration en acide à la concentration en sel alcalin entre 10^{-1} et 10. Pour ce faire on maintient constante la concentration en sel donc la force ionique. Le rapport $r = a_{H^+} / (a_{H^+})_{1/2}$ est calculé à partir des tensions réversibles de la cellule, au point considéré et au point où les concentrations analytiques en sel et en acide sont égales.

Les valeurs K_2 obtenues sont en général mieux reproductibles et comparables pour des valeurs du rapport c_{AH}^*/c_{AB}^* comprises entre 1 et 10 qu'entre 0,1 et 1 ; aucune explication satisfaisante de ce phénomène n'a pu être trouvée. Les résultats obtenus pour quelques acides sont groupés sur le tableau XVII.

Tableau XVII - Constantes d'association acide-anion pour quelques acides dans le diméthylformamide.

	pK_2
o-nitrophénol (sel de potassium)	$-2,05 \pm 0,08$
p-nitrophénol (sel de potassium)	$-2,17 \pm 0,06$
acide dinitro-3,5 benzoïque (sel de lithium)	$-1,95 \pm 0,05$
acide orthochlorobenzoïque (sel de lithium)	$-1,96 \pm 0,10$

Ces constantes d'association acide-anion sont très importantes. Il est clair que l'homoconjugaison ne saurait être négligée dans l'étude des équilibres dans le diméthylformamide.

Antérieurement à ces déterminations nous avons tenté d'obtenir ces constantes par une méthode spectrophotométrique reposant sur la mesure de la concentration en anion A^- dans les mélanges d'acide et de sel dans le diméthylformamide. Les valeurs obtenues étaient très peu reproductibles ; cette dispersion des résultats peut être attribuée à l'influence des impuretés du solvant sur le pH de la solution, solution très mal tamponnée où les concentrations en acide et en sel étaient très faibles (de l'ordre de 10^{-5} à $10^{-6}M$).

CHAPITRE III

Dissociation et milieu solvant.

Nous nous proposons d'étudier ici à partir de nos résultats et de ceux obtenus avec N. GUEGUEN (39) les relations entre milieu solvant et dissociation des acides.

Lors du passage d'un solvant à un autre, il est possible de dégager des lignes générales liées aux propriétés des solvants: propriétés diélectriques, structure électronique des molécules de solvant, aptitude aux interactions avec le proton (basicité) ou les anions. Une variation type de l'acidité avec le milieu peut être mise en relief ; on ne saurait cependant décrire ainsi le comportement de tous les acides lors de ce changement de milieu mais seulement rendre compte d'une certaine tendance dans cette évolution.

En effet, cette variation dépend assez fortement de la nature de la fonction chimique, et au sein d'une même classe d'acides de la structure du squelette hydrocarboné et des substituants. A la limite, on pourrait aussi dire qu'il n'existe que des relations spécifiques entre dissociation des acides et milieu solvant.

L'étude des résultats acquis en commençant par les solvants eau-méthanol va nous permettre de préciser ces quelques remarques.

1 - solvants eau-méthanol

Rappelons que nous considérons ici des acides carboxyliques et des phénols (étudiés au ch. II paragraphe 4), des acides benzène-arsoniques et arsiniques, des acides phosphoniques et phosphiniques et des acides benzèneboriques (39).

a - Considérations générales :

Pour chacun des acides étudiés nous avons tracé les courbes représentatives de la variation de pK avec la teneur en méthanol.

nol, cette teneur étant exprimée en pourcentage en poids, en pourcentage en volume ou en fraction molaire ; les pourcentages en volume sont calculés à l'aide des volumes molaires partiels déterminés à partir des volumes spécifiques par la méthode des tangentes. Les deux premiers modes de représentation ne conduisent pas à des droites. Les courbes obtenues en portant la variation de pK en fonction de la fraction molaire peuvent, elles, le plus souvent, être assimilées à des droites jusqu'à des teneurs de 60 et souvent 80 % en poids de méthanol pour la plupart des acides étudiés. Nous en donnons quelques exemples sur la figure 28 . La même remarque avait été faite par HARNED pour quelques acides carboxyliques en solvant eau-dioxane, nous avons pu constater par contre que cette règle était moins bien suivie dans les mélanges eau-méthanol.

Cette représentation commode n'a d'ailleurs pas de support théorique. Les pentes des droites obtenues sont du même ordre de grandeur pour les acides carboxyliques, arsoniques et phosphoniques. Elles sont nettement inférieures aux précédentes pour les phénols. Les comportements des trois premières familles d'acides lors d'un changement de milieu sont donc comparables. Pour les produits aryliques, cette analogie peut être liée à la situation identique de la charge dans l'anion, sur un atome non voisin du noyau benzénique alors que dans le cas des phénols la charge est située sur un atome voisin du noyau.

Il convient de s'assurer tout d'abord que la constante de dissociation mesurée en solvant mixte n'est pas une simple combinaison linéaire des constantes de dissociation mesurées en solvant pur :

$$K_X = X K_{\text{MeOH}} + (1 - X) K_{\text{H}_2\text{O}}$$
 où X est la fraction molaire en solvant organique. Cette équation n'est jamais satisfaite, que les constantes soient exprimées dans l'échelle molale ou dans l'échelle rationnelle ; les valeurs de pK calculées ainsi sont

ΔpK

Fig. 28 - Variation du pK de quelques acides avec la fraction molaire en méthanol .

- (1) ac. paratoluique
- (2) ac. benzènéphosphonique
- (3) ac. benzènearsonique
- (4) ac. paranitrobenzèncarsonique
- (5) ac. cacodylique
- (6) dinitro-2,6 phénol
- (7) dinitro-2,5 phénol

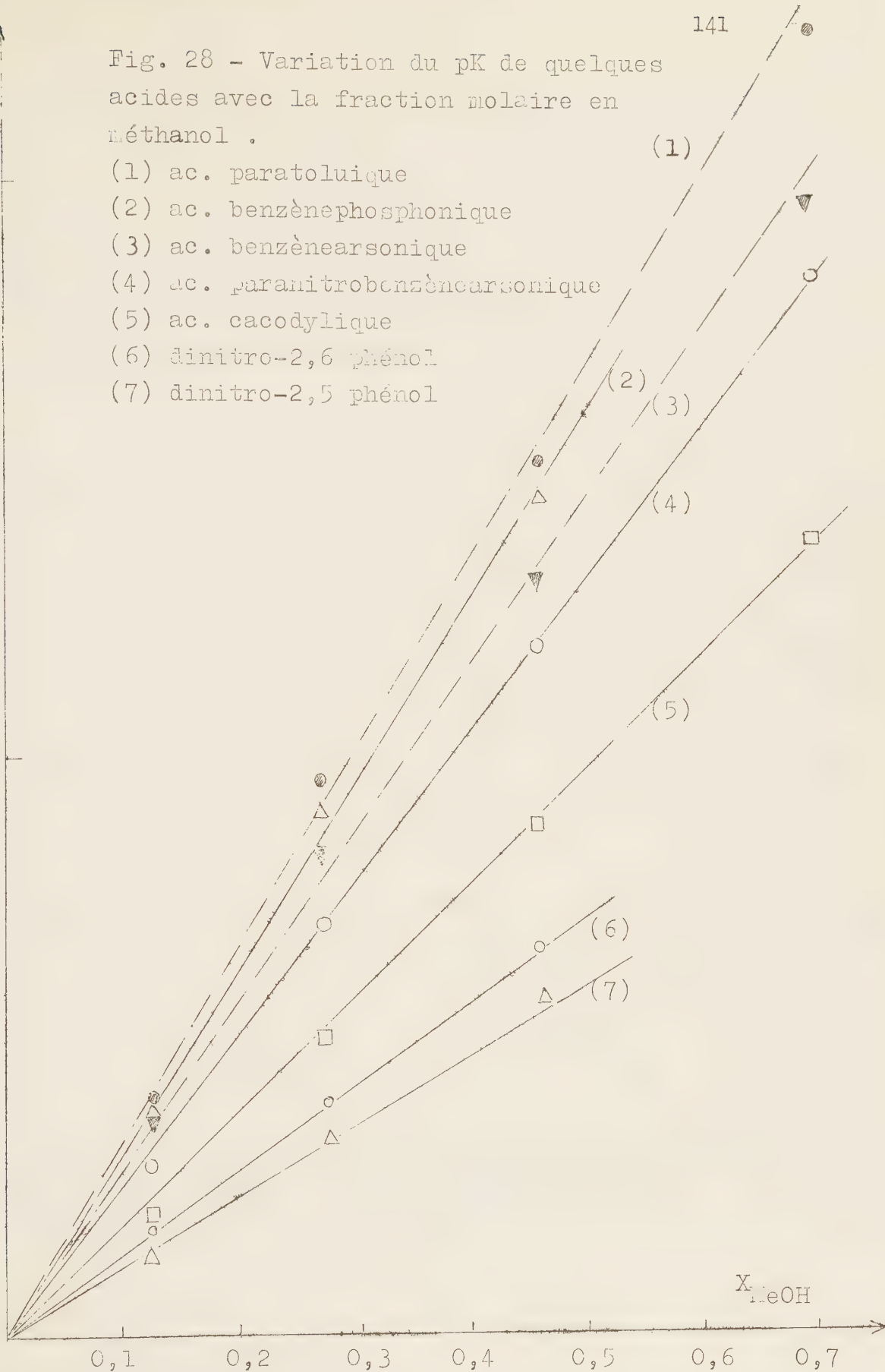
141

2

1

 X_{MeOH}

0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7



toujours beaucoup plus faibles que les valeurs expérimentales.

Depuis fort longtemps de nombreux auteurs se sont proposés de justifier la variation de la dissociation avec le milieu solvant par des considérations diverses, mais qui procèdent toutes de la même constatation : l'intensité de la dissociation pour un acide déterminé dépend de la solvatation des ions formés. Plus récemment on a reconnu l'importance de la solvatation de la molécule d'acide.

La solvatation d'un ion peut être décrite à l'aide de nombres de solvatation que ces nombres aient une signification stoechiométrique ou statistique ; l'enthalpie libre de solvatation peut être obtenue par des calculs électrostatiques par exemple ; elle peut aussi se mesurer, ou du moins peut-on mesurer la variation d'enthalpie libre pour une paire d'ions, lors du passage d'un milieu à un autre. De ceci découlent les trois modes de représentation proposés et encore utilisés concouramment pour la description de l'effet de milieu sur la dissociation des acides. Nous confronterons ici les deux premiers types de raisonnement, nous réservant l'étude du troisième qui nous a conduit à un certain nombre de déterminations expérimentales, pour le chapitre IV.

b - Interprétation à l'aide d'un nombre de solvatation

Si l'on prend seulement en considération la solvatation des ions la réaction s'écrit d'une façon très générale :



avec $n = m + p$. GLOVER (63) a proposé de considérer que, en solvant hydroorganique la participation de l'eau à la solvatation des ions était nettement prépondérante.

La constante de cet équilibre est alors :

$$K' = \frac{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}{a_{AH} \cdot a_{SH}^n} = K / a_{SH}^n$$

soit :

$$pK = pK' - n \log a_{SH} \quad \text{avec } SH = H_2O$$

Les courbes $pK = f(\log a_{H_2O})$ devraient être des droites;

si on confond activité et concentration de l'eau, les courbes $pK = f(\log m_{H_2O})$ ne peuvent être que rarement assimilées à des droites comme on peut le constater sur la figure 29. Si l'on opère toutefois cette assimilation, la mesure de la pente conduit à des valeurs de n variant de 2,70 (acide acétique) à 3,35 (benzoïque pour les acides carboxyliques, de 1,45 (dinitro-2,4) à 1,85 (dichloro-2,6 nitro-4) pour les phénols; la solvation des ions phénates serait donc moins importante que celle des ions carboxylates.

Cette façon de décrire la variation de solvation d'un acide est constestable à plusieurs titres :

- Elle considère que le nombre n , somme des nombres d'hydratation du proton et de l'anion est le même dans l'eau et dans toute la gamme des solvants mixtes préparés par addition d'un solvant organique à l'eau, il ne devrait donc pas être fonction de la nature du solvant organique. L'essai d'application par GLOVER (63) des valeurs de pK' et n , déterminées en solvant eau-dioxane, au calcul des pK en solvants eau-méthanol et eau-éthanol conduit cet auteur à des valeurs de pK assez différentes ...

(1) ac. cacodylique
(2) ac. benzoïque

(3) dinitro-2,5 phénol
(4) ac. benzèneearsonique
(5) ac. paranitrobenzoïque
(6) dinitro-2,4 phénol
(7) dibromo-2,6 nitro-4 phénol

7

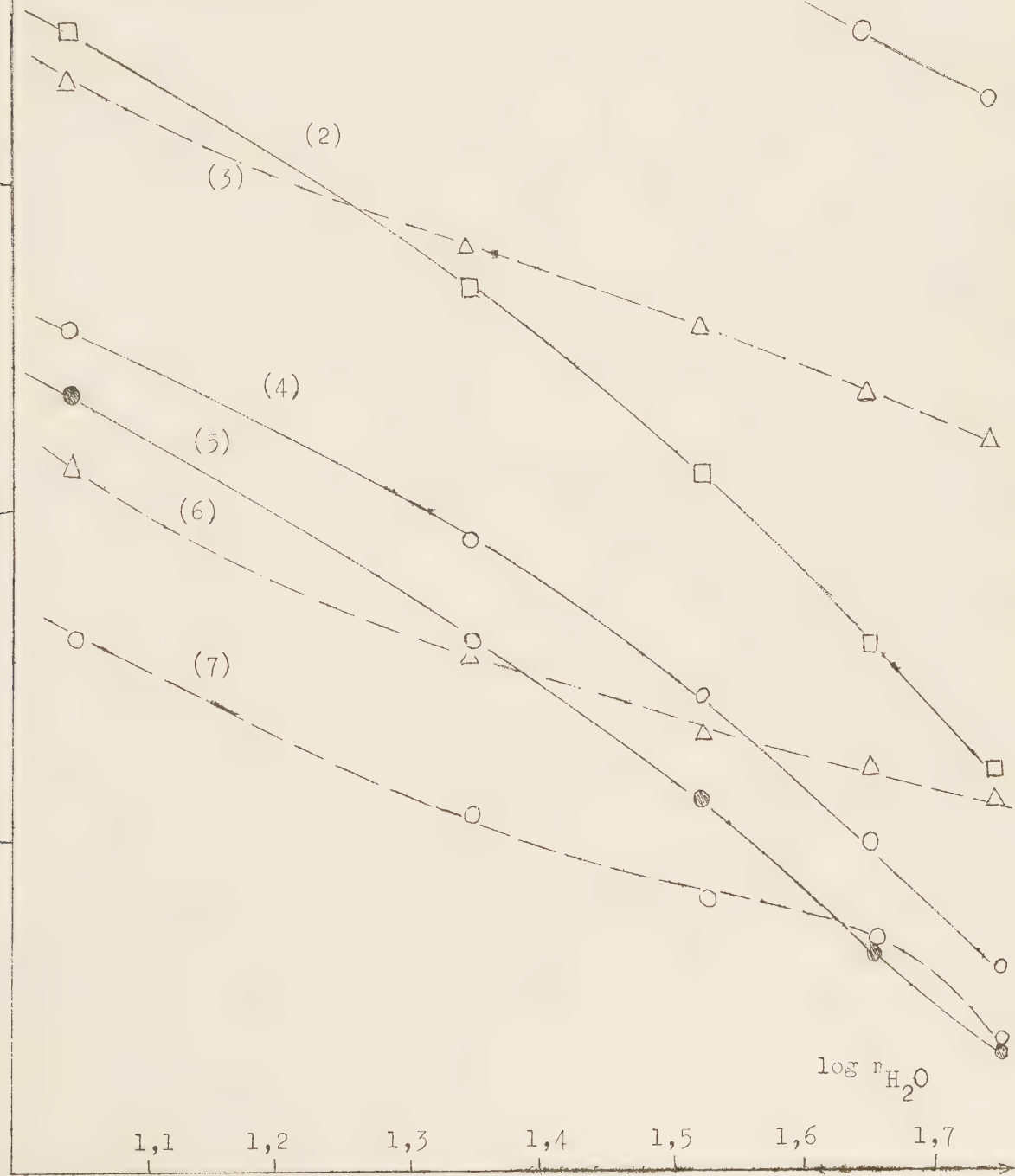
Fig. 29 - Variation du pK de quelques acides en solvants eau-méthanol avec le logarithme de la molalité en eau.

6

5

4

3



$\log m_{H_2O}$

1,1

1,2

1,3

1,4

1,5

1,6

1,7

des valeurs expérimentales pour les acides formique, acétique propionique et benzoïque. Les valeurs de n obtenues impliquent des valeurs négatives du nombre de solvatation de l'anion, si l'on admet la valeur 4 comme nombre d'hydratation de H^+ , valeur provenant de plusieurs résultats convergents de déterminations récentes.

- Elle ne tient pas compte d'une variation éventuelle de la solvatation de la molécule. GABORIAUD (64) après avoir montré que cette variation n'était pas négligeable propose de prendre en considération l'action des deux solvants: le méthanol entrant en réaction sert à la solvatation des molécules d'acide, l'eau à la solvatation des ions. La dissociation en solvant mixte peut donc s'écrire :



avec $n = m + p$. On obtient une relation :

$$pK = pK' - n \log a_{H_2O} + n' \log a_{MeOH}$$

On peut déterminer n' en faisant varier n jusqu'à ce que la courbe : $pK = f(\log a_{MeOH})$ soit une droite.

GABORIAUD a déterminé n et n' pour de nombreux acides en solvants mixtes eau-méthanol, à partir de valeurs de pK relevées dans la littérature et de certains de nos résultats rapportés ici. Les nombres obtenus entre autres, sont pour les acides carboxyliques $n = 2$ et $n' = 3$, pour les dinitrophenols $n = 2$ et $n' = 0$; si l'on en croit ces chiffres, l'évolution de la solvatation des ions carboxylates et phénates avec la teneur en méthanol serait sensiblement du même ordre de grandeur et les molécules d'acides carboxyliques seraient fortement solvatées par le méthanol. La valeur $n'=0$ pour les dinitrophenols signifie soit que la solvatation des molécules est

stationnaire lors de l'addition de méthanol dans l'eau ce qui serait pour le moins surprenant quand on songe à l'accroissement rapide de leur solubilité, soit que les solvatations de l'acide et de l'anion évoluent de façon identique, ce à quoi, nous le verrons plus loin, nous ne saurions souscrire.

A ces méthodes d'étude, où l'on considère que chacun des solvants conserve ses propriétés spécifiques (solvatation des ions pour l'eau), (solvatation des molécules pour le méthanol) l'autre n'agissant que comme diluant, s'oppose toute une série de théories antérieures où le mélange solvant est considéré comme une entité, le comportement des ions étant lié aux propriétés diélectriques et hydrodynamiques macroscopiques.

c - Calcul électrostatique de l'enthalpie libre de solvatation

Toutes les méthodes utilisées reposent sur l'usage de la formule de BORN. L'enthalpie libre correspondant au passage du vide à la solution d'un ion sphérique de rayon r est :

$$\Delta G = - \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{(z e)^2}{2 r}$$

où z est la charge de l'ion. LATIMER (65) a noté que cette formule ne conduit à des résultats satisfaisants pour les cations et les anions monovalents que si l'on ajoute une longueur définie pour chaque série, au rayon cristallographique. Récemment GLUECKAUF a proposé de considérer que la constante diélectrique locale varie dans le champ de l'ion avec la distance à la charge; l'intégration à tous les points de l'espace le conduit à des valeurs de l'enthalpie libre d'hydratation des cations alcalins assez proches des valeurs expérimentales . (66)

Les règles proposées pour l'étude de la dissociation des acides avec le milieu reposent sur une application plus banale de la formule de BORN ; on prend pour constante diélectrique la constante statique macroscopique. Si l'on considère que la variation d'enthalpie libre de la réaction de dissociation lors d'un changement de milieu est la somme des variations des enthalpies libres de solvation des ions produits, on obtient une équation donnée par BJERRUM et LARSON (67).

$$\Delta pK = \frac{1}{2} \frac{1}{2,303 RT} \left(\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{1}{r_{A^-}} \right) \Delta \left(\frac{1}{\epsilon} \right)$$

La variation des pK obtenus dans ce travail, n'est jamais linéaire en fonction de l'inverse de la constante diélectrique comme en témoignent les quelques exemples donnés sur la figure 30 ; il est d'usage fréquent d'assimiler les portions de ces courbes correspondant à des teneurs faibles en solvant organique à des droites. Notons, que les pentes obtenues ainsi, donc les rayons des ions calculés, sont différents pour un même acide étudié dans des mélanges hydroorganiques différents. Ceci apparaît sur la figure 31 où l'on a porté la variation du pK de l'acide acétique en fonction de l'inverse de la constante diélectrique dans divers mélanges.

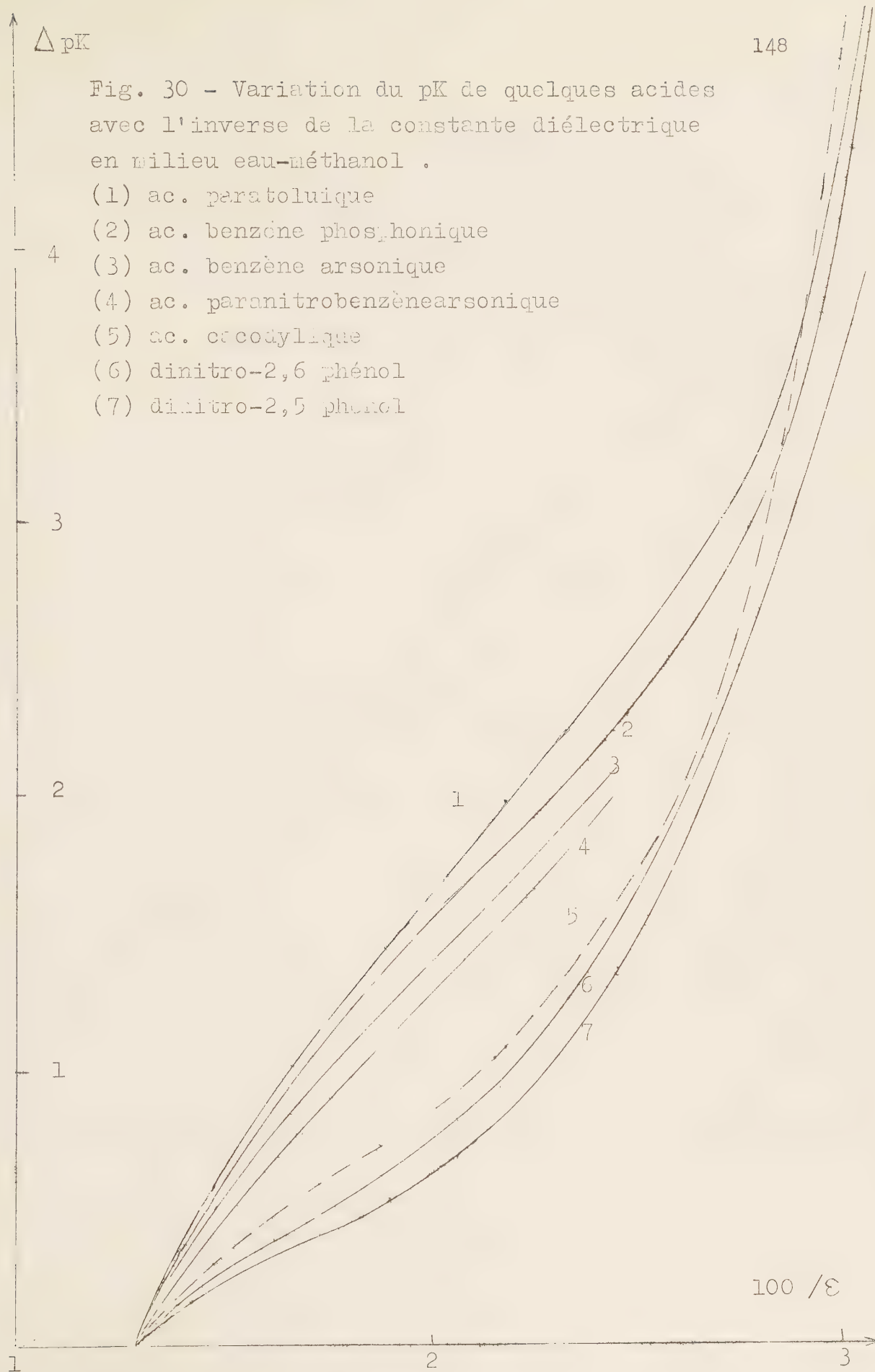
WYNNE - JONES (67) a fait remarquer qu'il était peu probable que le proton obéisse à la loi de BORN du fait de son mécanisme de conduction. Son influence peut être éliminée si l'on compare l'évolution des constantes de dissociation de deux acides :

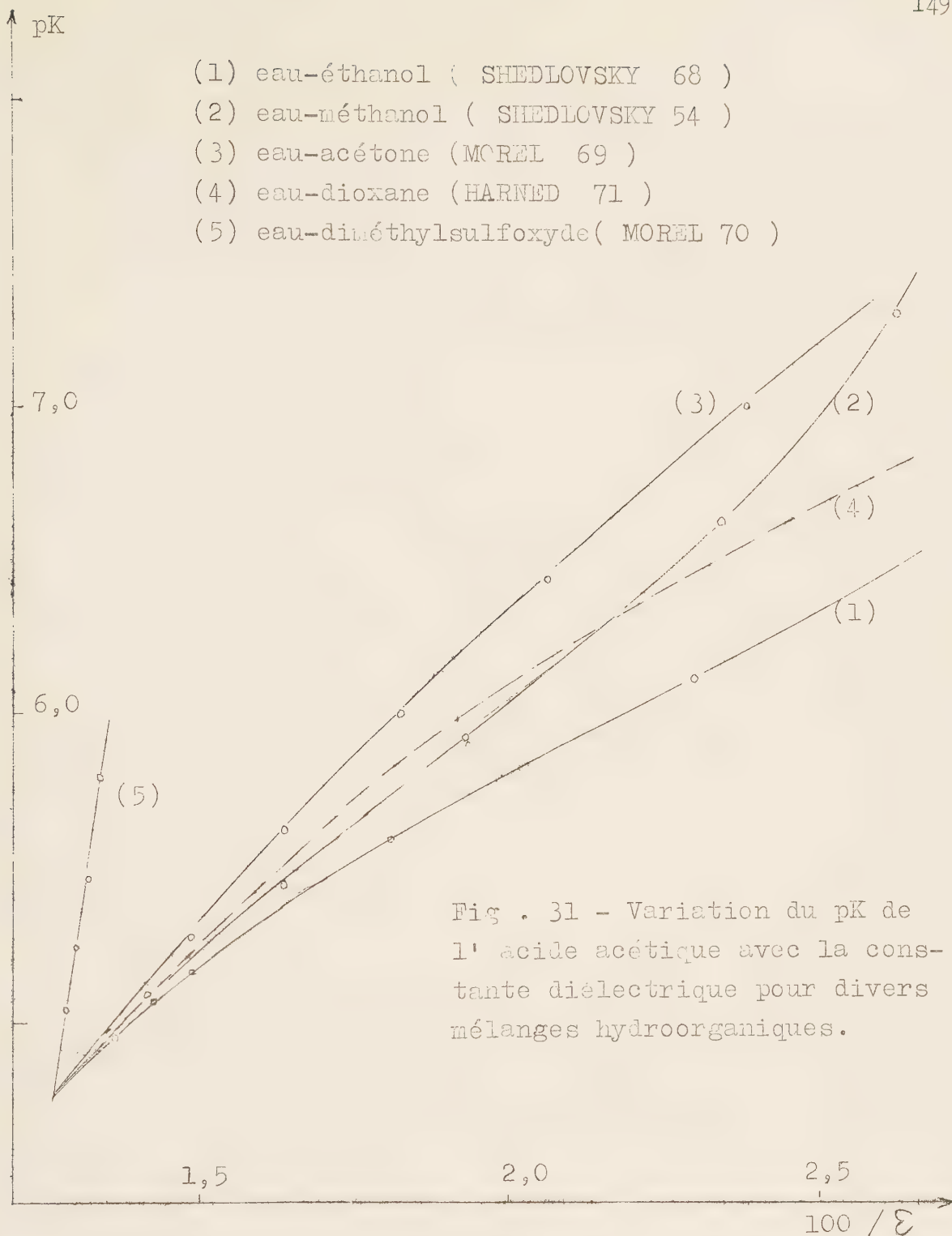
$$\delta pK = \frac{1}{2 RT} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \left(\frac{1}{\epsilon} \right)$$

où r_0 est le rayon de l'anion de l'acide pris comme référence. Sur la figure 32 nous avons tracé, en nous limitant aux teneurs en méthanol comprises entre 0 et 80%, pour un certain nombre des

Fig. 30 - Variation du pK de quelques acides avec l'inverse de la constante diélectrique en milieu eau-méthanol .

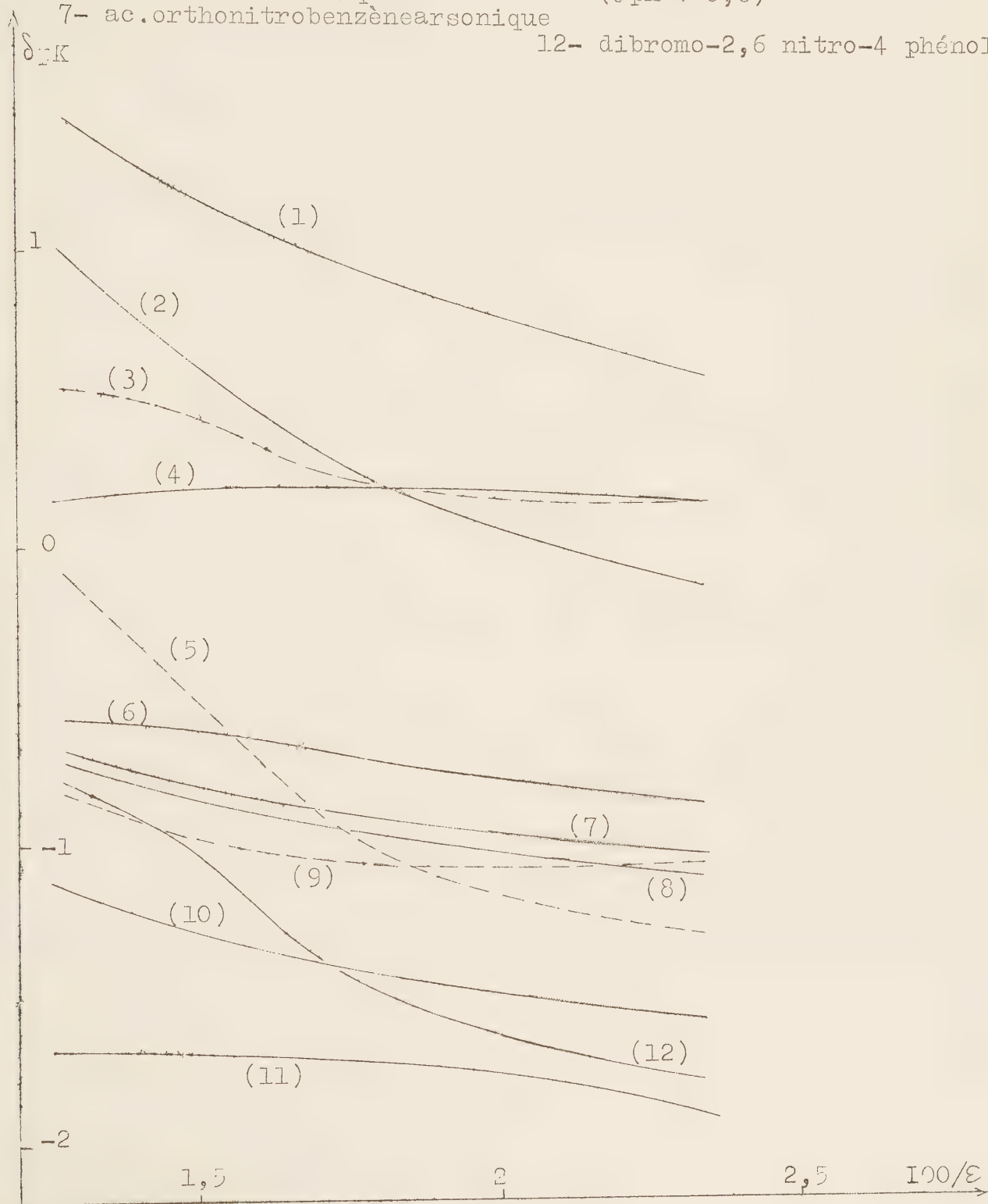
- (1) ac. paratoluique
- (2) ac. benzène phosphonique
- (3) ac. benzène arsonique
- (4) ac. paranitrobenzène arsonique
- (5) ac. cacodylique
- (6) dinitro-2,6 phénol
- (7) dinitro-2,5 phénol





Référence acide benzoïque.

- | | |
|--|---------------------------------|
| 1- ac. cacodylique ($\delta pK = 0,6$) | 8- ac. parachlorobenzèneearson. |
| 2- dinitro-2,5 phénol | 9- ac. paranitrobenzoïque |
| 3- ac. acétique | 10- ac. paranitrobenzèneearson. |
| 4- ac. paratoluique | 11- ac. benzènephosphonique |
| 5- dinitro-2,4 phénol | ($\delta pK = 0,6$) |
| 6- ac. benzèneearsonique | 12- dibromo-2,6 nitro-4 phénol |
| 7- ac. orthonitrobenzèneearsonique | |



acides étudiés le δpK en fonction de l'inverse de la constante diélectrique ; l'acide benzoïque est pris comme acide de référence ; la relation de WYNNE-JONES n'est pas satisfaite et il ne semble pas à l'examen de cette figure que le choix d'un autre acide de référence : l'acide acétique par exemple, aurait conduit à des résultats plus satisfaisants .

Il est possible de calculer directement la différence entre le travail de séparation d'un proton d'un acide substitué et de l'acide non substitué correspondant dans un milieu de constante diélectrique ϵ . Si le substituant est porteur de charge la différence δpK est donnée par une formule due aussi à BJERRUM :

$$\delta pK = \frac{1}{2,303 RT} \left(\frac{z e^2}{\epsilon d} \right)$$

où d est la distance de la charge au proton .

Si l'on a affaire à un substituant assimilable à un dipole :

$$\delta pK = \frac{1}{2,303 RT} \frac{e \mu \cos \beta}{\epsilon d^2}$$

formule due à EUCKEN où μ est le moment dipolaire du substituant, d la distance de ce substituant au proton, β l'angle du dipole avec le vecteur $\vec{d}$.

L'application de la première formule aux acides benzène-arsoniques ne nous a conduit à aucun résultat satisfaisant ; l'écart $\delta pK = pK_2 - pK_1$ croît avec la teneur en méthanol, mais d'une façon très anarchique .

La variation de l'effet de substituant avec le milieu est traduit pour les acides benzoïques par la figure 33 . L'effet du substituant paranitro sur l'acidité de l'acide benzoïque croît

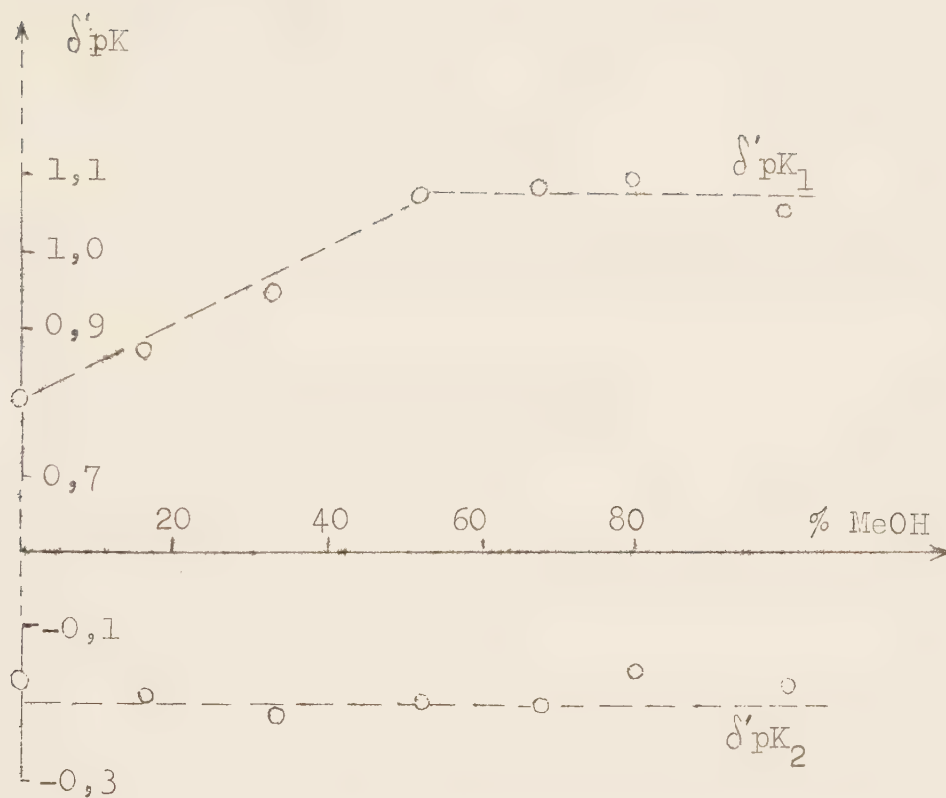


Fig. 33 - Variation de l'effet de substituant avec le milieu : $\delta'pK_i = pK_i - pK_0$: pK_0 (acide benzoïque) , pK_1 (acide paranitrobenzoïque) ; pK_2 (acide paratoluïque).

jusqu'à une teneur d'environ 50% en poids de méthanol, puis reste stationnaire.

Le groupement paraméthyl semble lui avoir une action pratiquement constante sur cette acidité. Toutefois, les écarts aux positions moyennes tracées sur la figure 33 sont supérieurs aux erreurs expérimentales possibles. De la relation précédente découle la relation empirique de HALLET :

$$\delta pK = \rho \cdot \sigma$$

où σ est la constante de substituant et ρ la constante de réaction dont l'évolution avec la constante diélectrique du milieu est donnée par :

$$\rho = \left(-\frac{B_1}{\epsilon} + B_2 \right) / R T d^2$$

où B_1 et B_2 sont des constantes et d la distance du substituant au site réactionnel. Nos résultats concernant les acides arsoniques et benzèneboriques permettent de calculer pour ces trois familles d'acides les constantes de réaction.

La variation de ces constantes est bien, comme il apparaît sur la figure 34, en première approximation linéaire avec l'inverse de la constante diélectrique, ce que laissait prévoir la relation d'EUCKEN.

SEGUELA (79) avait noté l'existence d'une relation du même type pour les constantes de réaction des acides cinammiques. Toutefois, il ne faut pas attribuer une valeur absolue à cette vérification. Les constantes de réaction sont calculées à partir d'un petit nombre d'acides ; la précision sur les écarts entre pK de l'acide non substitué et des acides substitués est faible ; l'incertitude sur les constantes de réaction n'est donc pas négligeable.

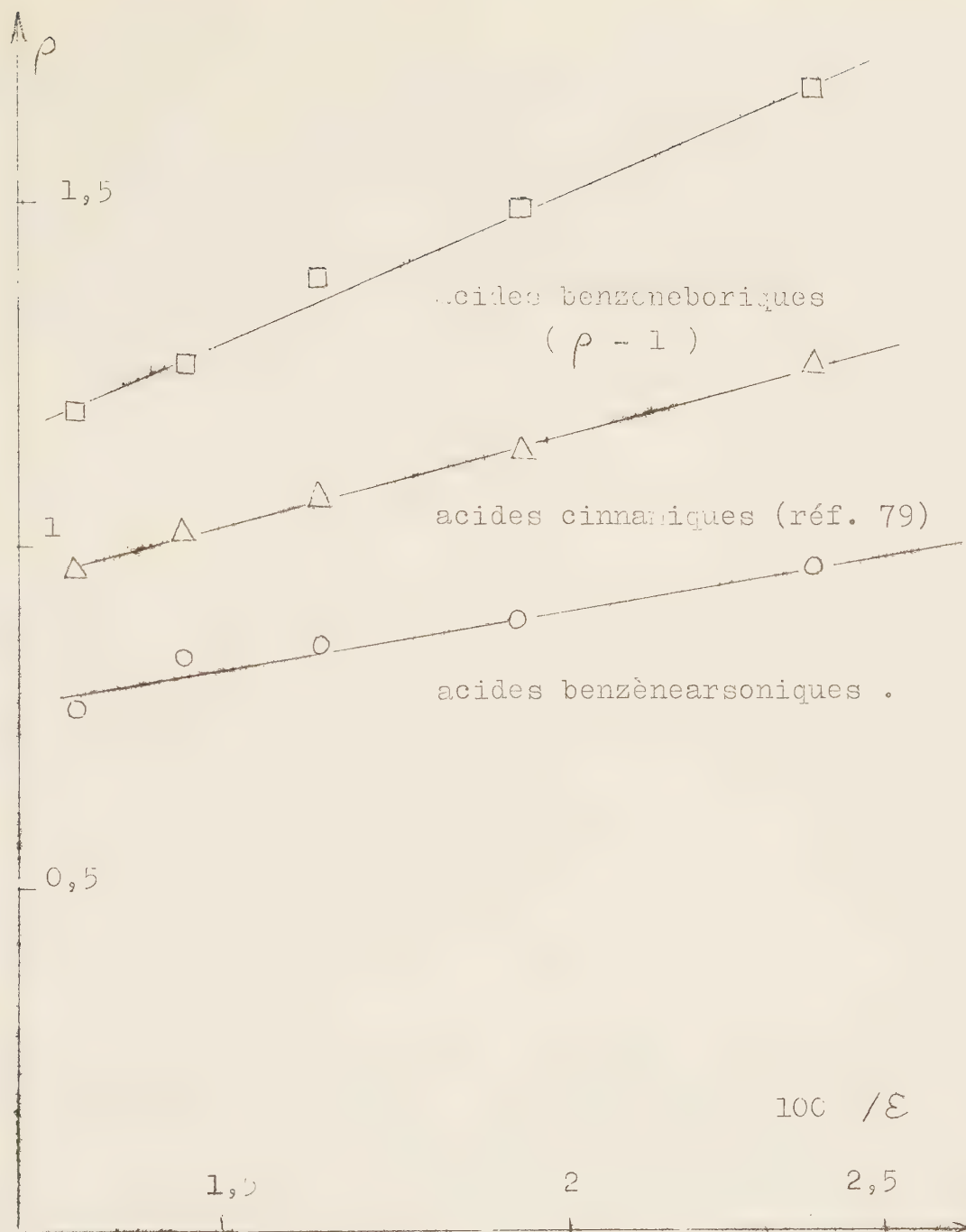


Fig. 34 - Constantes de réaction d. HALLIET et milieu solvant .

KIRKWOOD (72) a proposé de remplacer la constante diélectrique statique du solvant par une constante diélectrique effective ϵ_E dans les formules d'EUCKEN et de BJERRUM. Cette constante effective est calculée en considérant une répartition des charges de l'ion ou de la molécule à l'intérieur d'une sphère de constante diélectrique ϵ_i (dite interne) sphère placée dans le milieu de constante diélectrique ϵ .

La formule déduite par KIRKWOOD est du type :

$$\frac{1}{\epsilon_E} = \frac{f_1}{\epsilon} + \frac{f_2}{\epsilon_i}$$

où f_1 et f_2 sont des fonctions de la répartition et de la situation des charges dans la sphère interne. Si l'on admet que cette répartition d'une part, la constante diélectrique interne d'autre part, sont indépendantes du milieu, aux formules précédentes du type :

$$\Delta_{pK} = A \cdot \Delta \left(\frac{1}{\epsilon} \right)$$

se substituant des formules du type :

$$\Delta_{pK} = A' + B' \Delta \left(\frac{1}{\epsilon} \right)$$

formules où A , A' et B' sont des constantes. Elles ne sont donc ni mieux ni plus mal vérifiées que les précédentes par nos résultats.

La relation de BJERRUM, comme celle de WYNNE-JONES, n'implique pas que la dissociation soit déterminée entièrement par des processus électrostatiques, mais seulement que la part non électrostatique de l'enthalpie libre de dissociation soit indépendante du milieu. Devant le peu de succès de ces relations, BATES (47) a proposé de considérer que cette part non électrostatique n'est pas constante; son calcul a été effectué pour divers acides en solvant

eau-méthanol ; il compare les ΔpK calculés par la formule de BJERRUM et ΔpK expérimentaux. Les valeurs de cet effet de milieu non électrostatique semblent indépendantes de la nature de l'acide étudié, toutefois elles sont assez sensibles à la valeur du rayon des ions choisis ; la méthode présente donc un certain caractère aléatoire.

Notons enfin qu'un certain nombre d'auteurs, après YASUDA (73), ont proposé de considérer non la réaction de dissociation mais la réaction de transfert protonique :



en admettant en solvant mixte que le proton est essentiellement solvaté par une molécule d'eau. Les courbes obtenues par application de la formule de BJERRUM à cette réaction ne sont guère plus voisines d'une droite que les précédentes comme l'avait déjà noté DONDON (74) lors d'une étude de quelques acides halogénoaliphatiques en solvants hydroorganiques. SHEDLOVSKY admet qu'elles le sont pour l'acide acétique (75) ce qui le conduit à proposer un rayon de 2,04 Å en solvant eau-méthanol, de 2,56 Å en solvant eau-éthanol pour le même ion.

Il n'est peut-être pas très légitime d'étendre le calcul de BORN reposant sur l'hypothèse de la sphéricité des ions et d'une distribution homogène de la charge à la surface de l'ion, aux ions organiques. A la suite de KIRKWOOD, HIROMI (76) a proposé de tenir compte de la localisation des charges dans les molécules et les ions participant à la réaction ;

La formule :

$$\frac{\Delta pK}{\Delta(1/\epsilon)} = - \frac{1}{2 \cdot 2,303 k T} \left(\frac{L_{AH}}{r_{AH}} + \frac{L_{H_2O}}{r_{H_2O}} - \frac{L_{A^-}}{r_{A^-}} - \frac{L_{H_3O^+}}{r_{H_3O^+}} \right)$$

traduit l'évolution du pK avec la constante diélectrique ; les fonctions L sont liées aux "configurations de charge" des espèces considérées. Cette relation peut fournir une explication des différences constatées expérimentalement entre la variation de pK des phénols et des acides carboxyliques dans les mêmes milieux, les relations précédentes ne pouvant justifier ceci que par des différences de rayon, différences que contredit parfois la plus élémentaire géométrie. Si l'on admet avec son auteur que la répartition des charges est indépendante du milieu, la relation d'HIROMI entraîne, comme celle de YASUDA, la linéarité du terme $(pK + \log a_{H_2O})$ avec l'inverse de la constante diélectrique ; il ne semble pas cependant impossible de considérer que la répartition des charges dans l'ion et dans la molécule soit une fonction de la composition du solvant. L'étude des spectres électroniques des nitrophénates en solvant eau-méthanol nous a permis de noter des variations faibles mais significatives de ces spectres lors d'un changement de milieu.

Notons que des essais systématiques d'application de la relation d'HIROMI aux pK des bases aromatiques en solvants hydro-organiques ont été effectués par REYNAUD (77) qui a calculé leurs "configurations de charge" ; cet auteur admet que le terme $\Delta pK / \Delta \left(\frac{1}{\epsilon} \right)$ est constant pour des teneurs pas trop élevées en solvant organique ; la valeur ainsi calculée de ce quotient est certes plus proche de la valeur expérimentale que celle obtenue par la loi de BORN, elle en est cependant encore loin.

Au terme de cette étude des acides en solvants eau-méthanol, il apparaît que les divers modes d'interprétation proposés pour rendre compte de la variation de la dissociation d'un acide dans les mélanges hydrométhanoliques, bien que reposant sur des hypothèses souvent contradictoires, sont satisfaisants si l'on se contente d'une vérification sommaire ; aucune ne l'est si l'on

cherche une bonne concordance pour plusieurs types d'acides. Certes, les interactions électrostatiques ne sont pas les seules à intervenir dans la solvatation des ions ; GRUNWALD (78) a mis en relief l'importance de la polarisabilité réciproque de l'ion et des molécules de solvant. Le calcul électrostatique lui-même devrait être conduit d'une façon spécifique à chaque anion, en tenant compte de la répartition des charges et de la variation de la constante diélectrique du solvant dans le champ de l'ion.

Mais surtout, la plupart des équations proposées ignorent la variation de solvatation de la molécule lors d'un changement de milieu.

2 - Méthanol anhydre

La différence entre pK dans le méthanol et pK dans l'eau pour un même acide, différence que nous noterons ΔpK est très variable d'un acide à l'autre comme en témoignent les résultats donnés précédemment sur le tableau XIII p.126 . Elle présente cependant une certaine analogie pour des acides de même fonction chimique, nombre d'écarts à cette position moyenne pouvant se manifester. Ceci apparaît sur la figure 35 où nous avons porté les points représentatifs du pK dans le méthanol en fonction du pK dans l'eau. Cette figure a été tracée à partir de nos résultats et de ceux concernant les acides halogénoaliphatiques, obtenus par MOREAU (81), par une méthode et des techniques strictement identiques à celles que nous utilisons. Cette dispersion des résultats apparaît aussi sur le tableau XVIII ; ce tableau regroupe pour chaque fonction étudiée la moyenne des ΔpK , l'écart maximum et l'écart moyen ainsi que le nombre d'acides utilisés dans ce calcul. Les valeurs de ROCHESTER (80) que nous joignons aux nôtres, obtenues par spectrophotométrie correspondent uniquement à des méthyl et diméthylphénols de pK supérieur à 14 dans le méthanol. On notera sur ce tableau l'importance des écarts à la valeur moyenne pour chaque type d'acide. Dans le cas des phénols le ΔpK croît avec la basicité du phénol. La courbe 36 analogue à celle tracée précédemment pour les acides carboxyliques a une pente de l'ordre de 1,1 ; nous verrons plus loin que la constante de réaction ρ pour les acides benzoïques est environ 1,36 dans le méthanol ; la considération d'un ΔpK moyen est donc peu justifiée et ne fournit qu'une indication grossière sur le comportement des deux solvants.

Il est par contre net que la variation de pK entre l'eau et le méthanol est généralement plus importante pour les acides carboxyliques que pour les phénols. Les ΔpK obtenus pour

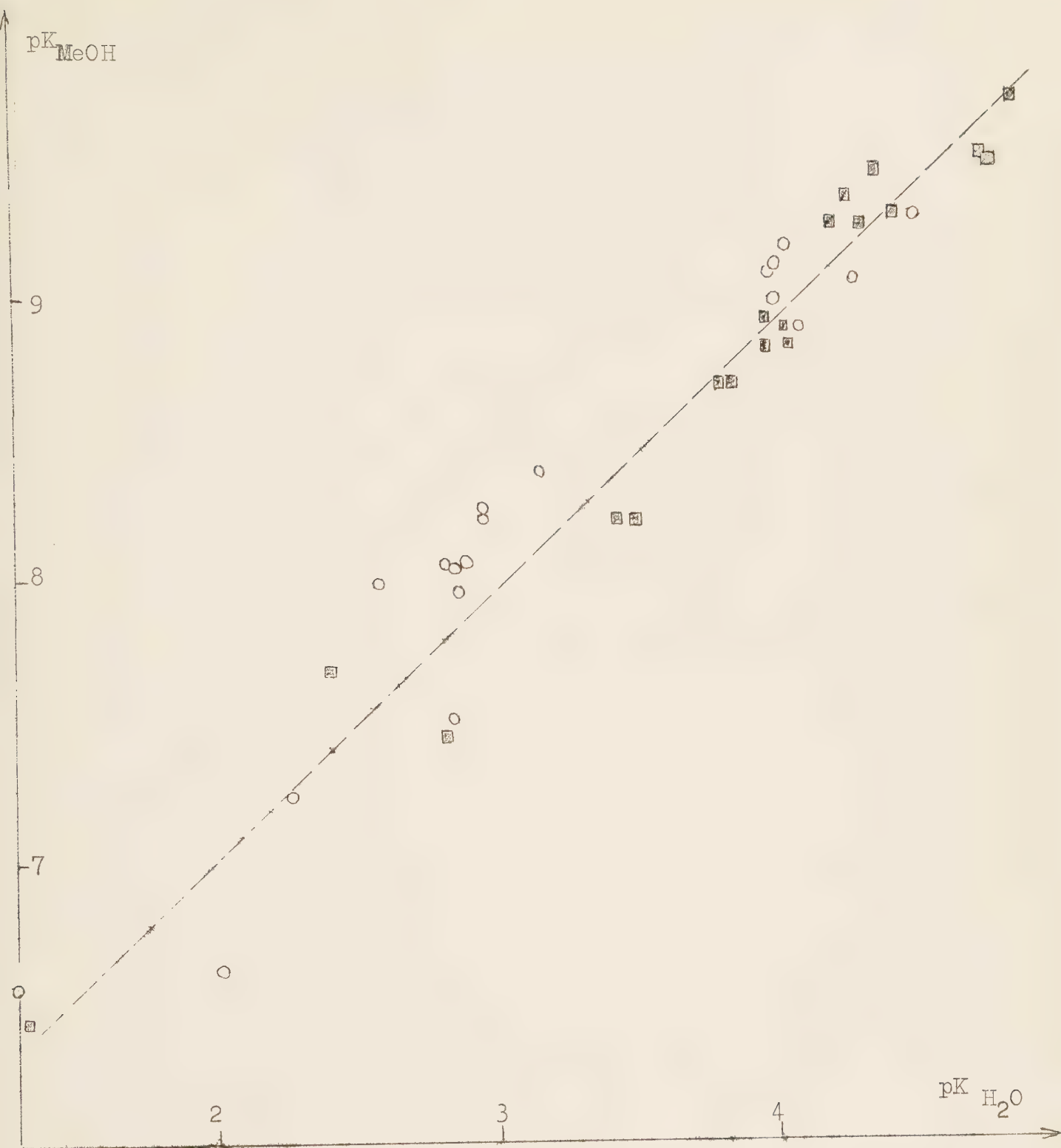


Fig.35 - Comparaison entre pK dans l'eau et pK dans le méthanol pour un certain nombre d'acides carboxyliques:
 ■ nos résultats ○ résultats de C.MOREAU(ref.81)

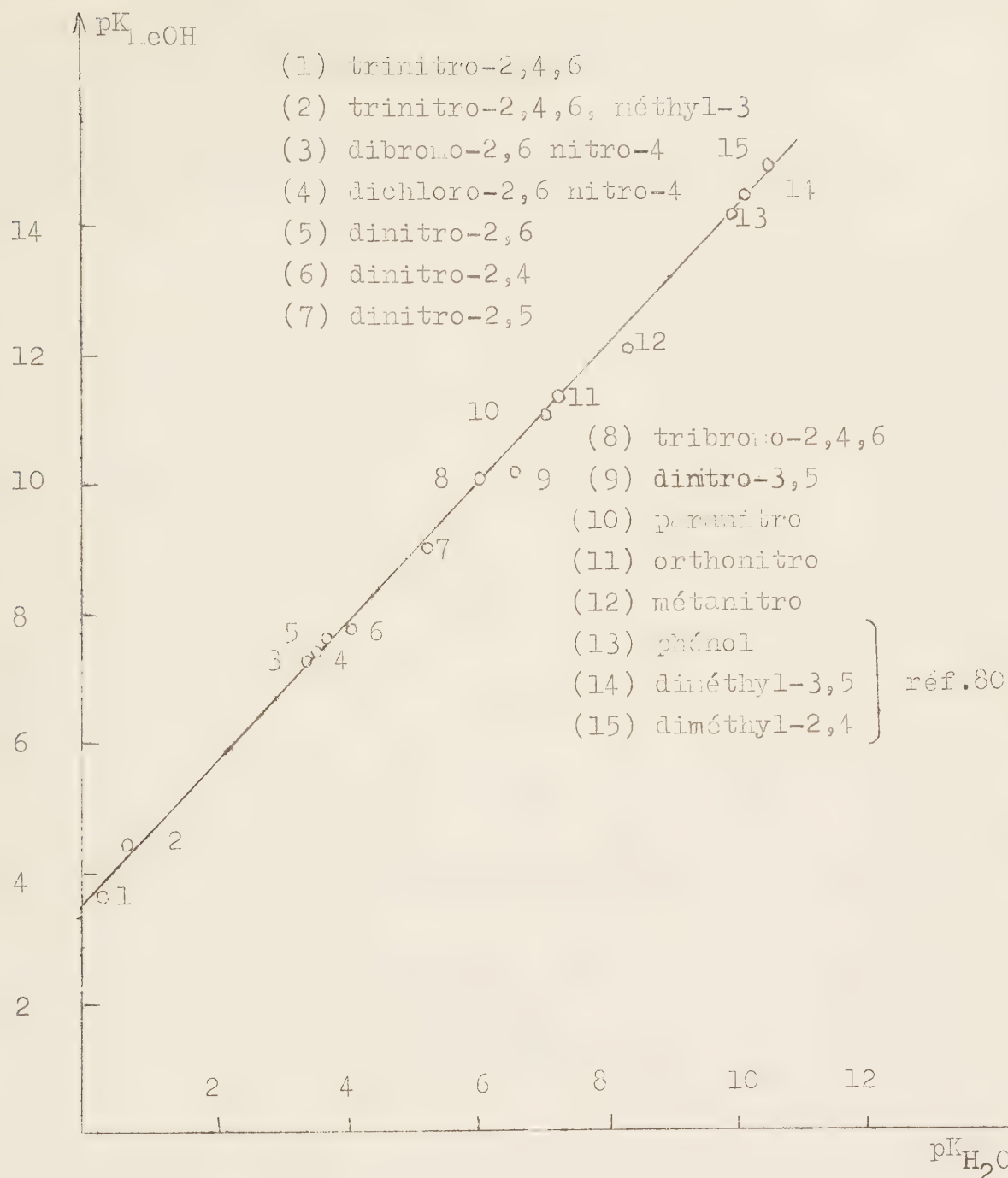


Fig. 36 - Comparaison entre pK dans l'eau et pK dans le méthanol d'un certain nombre de phénols .

les acides phosphoniques et phosphiniques sont eux du même ordre de grandeur que ceux donnés pour les acides carboxyliques .

Tableau XVIII - Variation de la différence de pK entre eau et méthanol (ΔpK) avec la fonction chimique .

	Nombre d'acides	ΔpK moyen	Ecart moyen	Ecart maximum
<u>Ac. Carboxyliques</u>				
- nos valeurs	24	4,85	0,16	0,62
- C. MOREAU (81)	21	5,03	0,19	0,53
- Résultats généraux	45	4,94	0,20	0,53
<u>Ac. Thiolcarboxyliques</u>	4	4,53	0,10	0,20
<u>Phénols</u>				
- nos valeurs	12	3,79	0,18	0,41
- ROCHESTER (80)	10	4,28	0,12	0,36
- Résultats généraux	22	3,99	0,33	0,61

La comparaison des ΔpK relatifs aux acides carboxyliques et thiolcarboxyliques de même radical conduit à une remarque intéressante : la variation du ΔpK est pour les acides étudiés strictement parallèle pour ces deux familles comme le montre la figure 37 .

Il semble donc que l'on puisse au moins sommairement différencier les contributions au ΔpK . Celui-ci serait la somme de trois termes :

- un terme lié à la structure du radical
- un terme lié à la nature de la fonction chimique de l'acide étudié
- enfin un terme lié à la nature et à la position des substituants.

Fig. 37 - Variation de la dissociation avec le milieu solvant et nature du radical : 1-acétique, 2-propionique, 3-butyrique, 4- benzoïque .

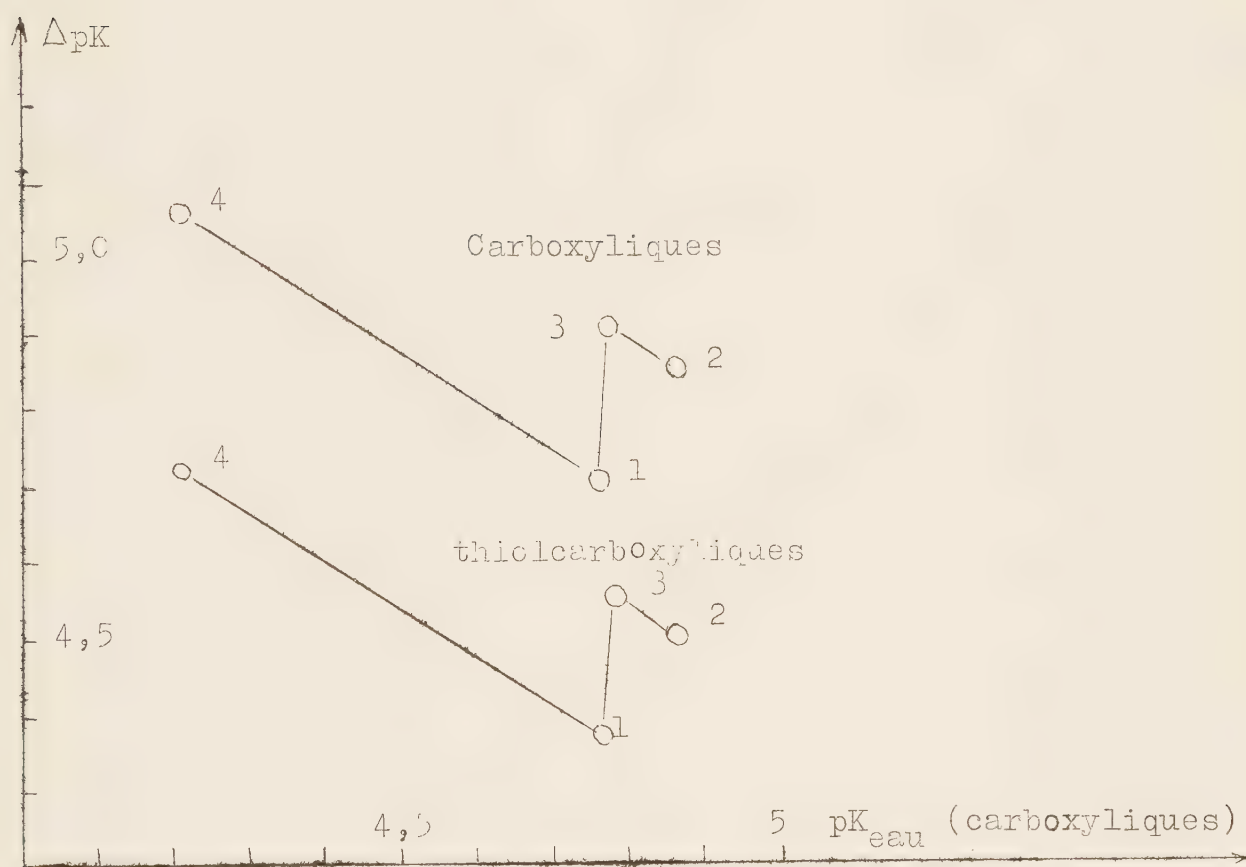


Fig. 38 - Comparaison entre les différences de pK entre acide benzoïque et acides benzoïques substitués dans le méthanol et dans l'eau.

Courbe (1) - corrélation globale

Courbe (2) substituants méta

1- acide benzoïque

2- méthyl

3- bromo

4- chloro

5- nitro

○ ● substituants méta

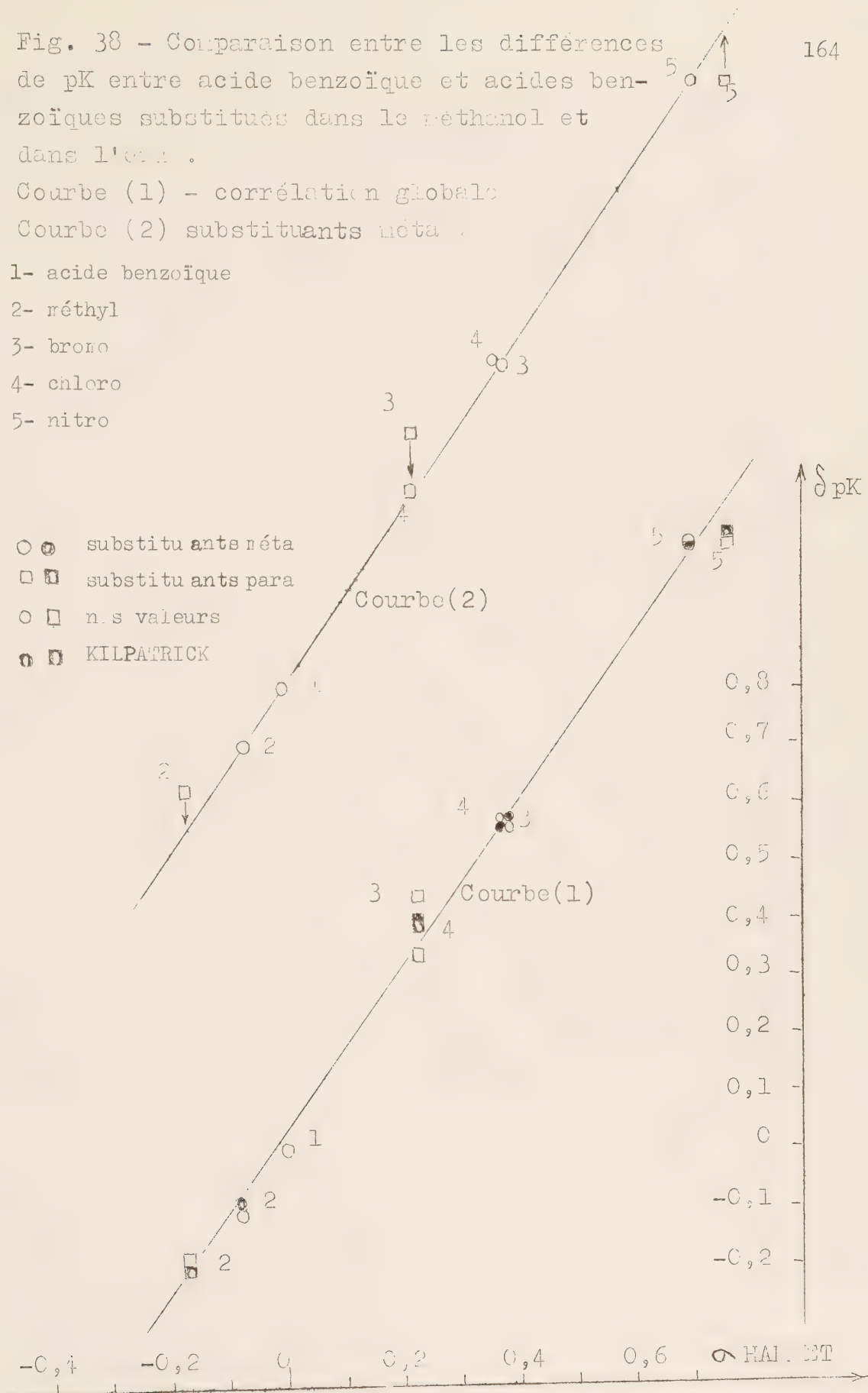
□ ■ substituants para

○ □ n.s. valeurs

● ■ KILPATRICK

Courbe (2)

Courbe (1)



Pour les acides carboxyliques étudiés l'effet de substituant sur le pK est nettement plus marqué dans le méthanol que dans l'eau, comme il apparaît sur le tableau XIX où sont comparées nos valeurs de δpK (pK de l'acide benzoïque - pK de l'acide substitué) à celles de KILPATRICK et LEARS dans le même milieu et aux σ de HAMMETT, égaux aux δpK dans l'eau .

La loi de HAMMETT, $\delta pK = \rho \cdot \sigma$ permet donc une corrélation satisfaisante entre pK obtenus dans l'eau et dans le méthanol comme il apparaît sur la figure 38 . Nos résultats conduisent à une constante de réaction de 1,36 avec un coefficient de corrélation de 0,995, ceux de KILPATRICK à une constante de réaction de 1,38 avec un coefficient de corrélation de 0,999 ; il convient toutefois de noter que le point représentatif de l'acide benzoïque n'est pas sur la courbe calculée et que l'écart de certains points est notable . Une corrélation plus satisfaisante est obtenue en considérant seulement les acides substitués en méta . On note alors (fig. 38) que les points représentatifs des acides substitués en para s'écartent assez sensiblement de cette courbe . Lors d'un changement de milieu, effet inductif et effet de résonance entre la fonction et le cycle, évoluent de façon distincte ; nous entendons ici avec TAFT par effet inductif, l'effet inductif propre du groupement substitué sur le site réactionnel et l'effet lié à la résonance du substituant avec le cycle sur ce site , par effet de résonance, les effets résultants d'une délocalisation des électrons du site réactionnel, ici les électrons du carboxyle, avec l'ensemble de la molécule .

Tableau XIX - δ pK relatifs à l'acide benzoïque pour les acides benzoïques substitués.

	Nos valeurs	KILPATRICK et MEARS	σ de HAMMET
paraméthyl	-0,18	-0,20	-0,170
méthaméthyl	-0,10	-0,09	-0,170
parabromo	+0,44	+0,40	+0,232
métabromo	+0,56	+0,57	+0,392
parachloro	+0,34	+0,39	+0,227
métachloro	+0,57	+0,56	+0,373
paranitro	+1,05	+1,07	+0,778
métanitro	+1,05	+1,05	+0,710

Dans les acides substitués en méta l'effet inductif est déterminant ; la variation de leur dissociation est donc plus régulière que celle des acides substitués en para, acides où les effets de résonance sont généralement plus importants.

Notons que dans le cas d'acides aliphatiques où seuls les effets inductifs peuvent être impliqués MOREAU a noté des effets de substituants plus faibles dans le méthanol que dans l'eau (81). Les acides étudiés par DONDON et PARIS (74) : crotoniques et vinyliques substitués se trouvent dans une situation intermédiaire entre les acides aliphatiques et les acides benzoïques ; l'effet de substituant est presque invariable lors du passage de l'eau au méthanol.

Il semble donc qu'il y ait seulement augmentation de l'effet de substituant lors du passage de l'eau au méthanol, dans des acides où il existe des possibilités de résonance importante entre les électrons du substituant et un groupe d'électrons π appartenant au squelette hydrocarboné de l'acide. L'effet des possibilités de résonance entre la fonction et l'ensemble de la molécule ne peut être prévu a priori.

Dans le cas des acides aliphatiques, la relation d'EUCKEN qui prévoit une augmentation de l'effet de substituant avec la diminution de la constante diélectrique (voir p. 151) n'est donc pas vérifiée, même d'une façon très approximative. La variation se fait en sens inverse de ce que prévoit cette relation. Dans le cas des acides benzoïques étudiés ici, elle se fait dans le sens prévu, ce qui ne confirme nullement l'équation d'EUCKEN ; en effet, les effets de résonance soit du substituant, soit de la fonction avec le cycle semblent plus importants dans l'évolution avec le milieu que les effets d'induction directs du groupe substitué au site réactionnel, seuls justifiables de l'application d'une relation basée sur les interactions électrostatiques d'un dipôle et d'une charge comme celle d'EUCKEN.

Si l'on admet que le rapport des constantes de réaction ρ et ρ' pour la dissociation des acides benzoïques et des acides cinnamiques se conserve lors d'un changement de milieu : ($\rho' = 0,466$ dans l'eau), il est possible de calculer les pK_A des acides cinnamiques substitués. Les valeurs obtenues sont voisines des valeurs expérimentales. Il semble donc que la variation de l'effet de substituant sur la réaction de dissociation avec le milieu solvant soit similaire pour les acides benzoïques et cinnamiques. Rappelons que dans les milieux eau-méthanol, ce qui apparaît sur la figure 34, la variation de la constante de

réaction p' pour la dissociation des acides benzène-*ortho*-carboxyliques est sensiblement parallèle à la variation de la constante de réaction pour la dissociation des acides benzoïques.

Tableau XX - pK dans le méthanol d'acides cinnamiques substitués.

	Calculé	Expérimental
Paranitro-cinnamique	8,82	8,83
Métanitro-cinnamique	8,86	8,89
Métachloro-cinnamique	9,07	9,06

3 - Diméthylformamide .

La figure 39 permet de comparer la dissociation de quelques acides dans le diméthylformamide et le méthanol d'une part, dans l'eau d'autre part . Les constantes de dissociations sont généralement plus faibles pour les acides carboxyliques et plus fortes pour les polynitrophénols dans le diméthylformamide que dans le méthanol, elles sont toujours plus faibles que dans l'eau .

Il apparaît sur la figure 39 que l'évolution du pK des acides benzoïques étudiés entre eau et diméthylformamide est plus spécifique de l'acide étudié que susceptible d'être traduite par une relation générale . Tous n'ayant, il est vrai, étudié que quelques acides carboxyliques (pour des raisons de solubilité des sels) et il est difficile d'en tirer des conclusions précises; on notera toutefois l'augmentation très nette des effets d'induction révélée par l'accroissement des écarts entre acide benzoïque et acides para ou méta-nitrosubstitués, l'invariance des effets stériques lors du passage du méthanol au diméthylformamide révélés par l'absence de variation de la différence de pK entre *ortho*-nitro et paranitrobenzoïque . Tout ceci apparaît sur le tableau XXI .

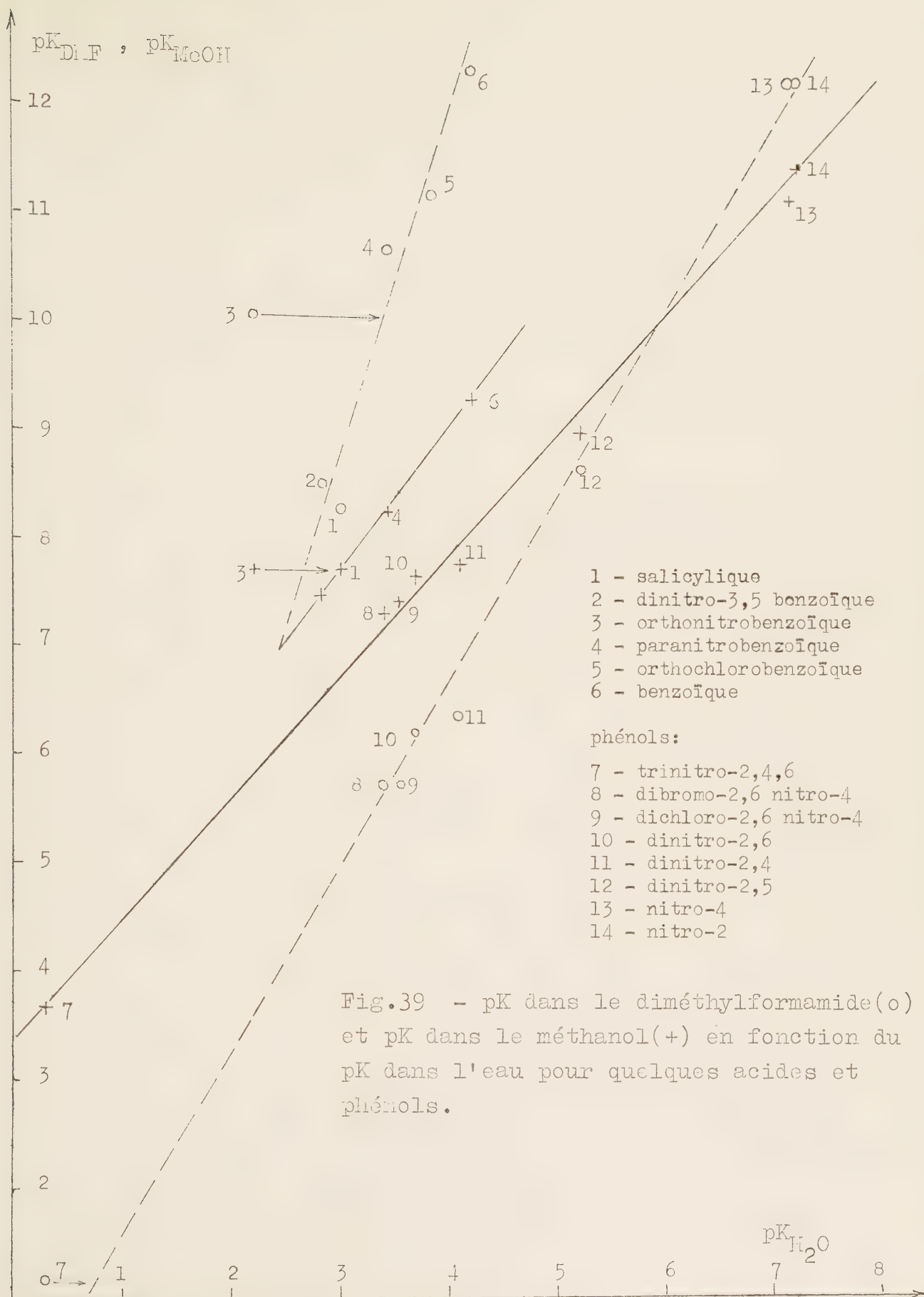


Tableau XXI - Effets de substituant et effets de milieu sur la dissociation des acides .

$\delta pK = pK_{(1)} - pK_{(2)}$	eau	méthanol	diméthyl- formamide
(1)ac. benzoïque, (2)ac. p-nitrobenzoïque	0,78	1,04	1,66
(1)ac. benzoïque, (2)dinitro-3,5 benzoïque	1,39	1,82	3,79
(1)paranitrobenzoïque, (2)orthonitrobenzoïque	1,22	0,54	0,57
(1)benzoïque, (2) salicylique	1,23	1,59	4,04

On notera aussi le caractère important de la variation, lors du passage de l'eau ou du méthanol au diméthylformamide, de l'effet de substituant orthohydroxy. L'acidité de l'acide salicylique est attribué à une chélation intense de l'anion par liaison hydrogène ce qui stabilise l'anion et renforce l'acidité.

Dans l'eau, l'hydrogène est susceptible de former des liaisons hydrogènes avec le carboxyle d'une part, avec les oxygènes des molécules d'eau d'autre part. Cette compétition s'atténue lors du passage de l'eau au méthanol puis à l'éthanol ($\delta pK = 1,98$) ; dans le diméthylformamide il semble que les interactions hydrogène-solvant soient négligeables, la chélation en est très fortement renforcée. Il en est de même dans d'autres solvants aprotiques : dans l'acetonitrile ($\delta pK = 3,2$ (24)) dans le diméthylsulfoxyde ($\delta pK = 4,20$ (25)).

Pour les phénols, l'écart entre pK dans l'eau ou le méthanol et pK dans le diméthylformamide croît assez rapidement lorsque décroît la force du phénol, respectivement de 0,91 et 2,47 pour l'acide picrique à 5,03 et 1,09 pour le paranitrophenol. Ceci peut être lié à une solvation beaucoup plus importante des anions polynitrophenyles par le D.F. que par le méthanol ou l'eau, solvation qui croît avec la délocalisation des électrons dans l'anion car elle est essentiellement liée, dans un tel milieu, aux polarisabilités réciproques de l'ion et des molécules de solvant.

Ch. IV - Evolution des potentiels chimiques normaux et des potentiels réels normaux des acides et de leurs anions avec le milieu solvant.

Lors de l'étude de la variation de la dissociation des acides avec le milieu solvant, on néglige très souvent la variation de la solvatation des molécules lors d'un changement de milieu. IZMAILOV et ses élèves ont montré que cette variation, loin d'être négligeable, contribue pour une part importante à l'évolution constatée (3).

Nous avons montré (ch. I paragraphe 6) que l'enthalpie libre molaire normale correspondant à la réaction de dissociation d'un acide dans un milieu quelconque est la somme algébrique soit des potentiels chimiques normaux, soit des potentiels réels normaux des réactifs et des produits de la réaction :

$$\Delta G^{\ominus} = \mu_{A^{-}}^{\ominus} + \mu_{H^{+}}^{\ominus} - \mu_{AH}^{\ominus} = \alpha_{A^{-}}^{\ominus} + \alpha_{H^{+}}^{\ominus} - \alpha_{AH}^{\ominus}$$

Nous avons d'autre part démontré les différentes formules (ch. I paragraphe 3) permettant de passer de la variation des potentiels normaux d'électrodes, de la solubilité des électrolytes ou des molécules soit aux potentiels chimiques ou réels normaux de la molécule d'acide, soit à la somme des potentiels normaux des ions.

L'exploitation de ces méthodes permet, moyennant certaines hypothèses nécessaires à la séparation des potentiels chimiques normaux des ions, de dégager la part de chacune des espèces électrochimiques intervenant dans la réaction de dissociation dans l'effet global de milieu sur l'enthalpie libre de cette réaction.

Les résultats expérimentaux sont pratiquement inexistantes en ce qui concerne le diméthylformamide ; nous ne dirons donc rien de ce solvant dans ce chapitre.

Dans le méthanol et ses mélanges avec l'eau certains potentiels normaux d'électrode et certaines solubilités de sels sont connues. Ceci a permis d'estimer les potentiels chimiques normaux de l'ion H^+ dans ces milieux (p. 176). Les valeurs obtenues par divers auteurs sont assez différentes. Nous les soumettons à un examen critique et nous justifions du choix effectué (p. 179). Nous avons mesuré les solubilités de divers acides dans ces mélanges (p. 175) ; ceci permet de calculer l'évolution du potentiel normal des molécules puis des anions correspondants (p. 183).

Les différentes théories traduisant l'évolution de la dissociation des acides avec le milieu, étudiées au chapitre précédent sont alors réexaminées à la lumière de ces résultats (p. 184).

Un second paragraphe est consacré à la compilation et à l'étude des résultats obtenus par divers auteurs ou déduits de nos mesures concernant les potentiels chimiques normaux des acides et des anions correspondants dans le méthanol anhydre (p. 189).

a - solvants eau-méthanol -

Les solubilités de quelques acides dont nous avons précédemment étudié la dissociation dans les mélanges eau-méthanol ont été mesurées dans les mêmes milieux. La dissociation de ces acides n'est généralement pas négligeable en solution compte tenu de leur solubilité et de leur pK en solvant pur. L'addition d'une certaine quantité d'acide fort permet de faire rétrograder cette dissociation mais une addition trop importante peut causer un relargage des molécules d'acides organiques. Nous avons adopté une voie moyenne et opéré systématiquement en présence d'acide chlorhydrique à la concentration $10^{-3}M$ dans les mélanges à 20, 40 et 60 % de méthanol. La solubilité ainsi mesurée permet de calculer, connaissant le pK de l'acide, la solubilité de la forme acide par la méthode décrite p. 49 . Les corrections apportées ainsi sont faibles .

Dans les mélanges riches en méthanol les mesures ont été conduites sans addition d'acide chlorhydrique ; la solubilité étant importante, la dissociation est alors pratiquement négligeable ; toutefois on recalcule aussi la solubilité de la forme acide.

Nous groupons dans le tableau XXII, les solubilités mesurées et corrigées exprimées en mole par litre de solution. Ces valeurs sont assez différentes des valeurs données par d'autres auteurs ; celles-ci rendent compte de la solubilité totale d'un acide partiellement dissocié, celles-là de la solubilité de la forme acide seulement.

La reproductibilité des diverses déterminations pour un même acide dans un mélange donné est toujours supérieure à 1% ; on estime que la précision sur la solubilité calculée est de l'ordre de 2%.

Ces valeurs de solubilité nous ont permis de parvenir à la variation des potentiels chimiques normaux des molécules d'acide lors de l'addition de méthanol à l'eau.

Dans ces milieux, les solvants mixtes eau-méthanol, l'évolution du potentiel réel normal de l'ion hydrogène lors du passage de l'eau au méthanol a fait l'objet d'un mémoire récent de CASE et PARSONS (82) ; ces auteurs utilisent une méthode proposée par KENRICK et mise au point par RANGLES (83) dite méthode du jet. La mesure au point de charge nulle de la tension de cellules du type :



les conduit, dans les conditions normales, à la différence des potentiels réels normaux de l'ion Cl^- dans les deux milieux

considérés. L'évolution du potentiel réel normal de l'ion H^+ avec la teneur en méthanol s'en déduit aisément connaissant les potentiels normaux de l'électrode Ag-AgCl dans ces mélanges.

Tableau XXII - Solubilité de quelques acides dans les mélanges eau-méthanol, valeurs mesurées S et corrigées S'.

Acides		0	20	40	60	80	100
Dinitro-2,6 phénol	S	$5,01 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$	$7,68 \cdot 10^{-2}$	0,267	0,982
	S'	4,42. -	7,43 -	2,04 -	7,49 -	0,267	-
Dibromo-2,6 nitro-4 phénol	S	$3,63 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$8,33 \cdot 10^{-3}$	$5,90 \cdot 10^{-2}$	3,51. 10^{-1}	1,568
	S'	2,58 -	1,14 -	7,58 -	5,66 -	-	-
Ac. Para-toluique	S	$2,11 \cdot 10^{-3}$	$6,05 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-2}$	0,152	0,460	0,904
	S'	2,01 -	5,95 -	3,21 -	0,152	0,460	-
Ac. Paranitrobenzoïque.	S	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$7,70 \cdot 10^{-3}$	$2,41 \cdot 10^{-2}$	7,35 10^{-2}	0,176
	S'	0,87 -	2,00 -	7,27 -	2,34 -	-	-
Ac. para-chloroben-zène-arso-nique.	S	$6,57 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$2,76 \cdot 10^{-2}$	$7,53 \cdot 10^{-2}$	0,117	0,328
	S'	5,56 -	1,04 -	2,67 -	7,70 -	-	-

L'évolution du potentiel chimique de l'ion H^+ a aussi été étudié de diverses façons. Si l'on admet la validité de la relation de BORN pour traduite au moins l'allure de la variation de solvatation avec le milieu des halogénures d'une part, des cations alcalins d'autre part, il est possible de déduire $\Delta\mu_{H^+}^\oplus$ de l'extrapolation des sommes $(\Delta\mu_{X^-}^\oplus + \Delta\mu_{H^+}^\oplus)$ ou $(\Delta\mu_{M^+}^\oplus - \Delta\mu_{H^+}^\oplus)$ en fonction de $1/r$, r étant le rayon de l'anion halogénure ou du cation alcalin considéré; un tel travail concernant les enthalpies libres de solvatation en solvants eau-méthanol a été effectué par FEAHNS (84).

Les sommes de potentiels chimiques normaux utilisées sont obtenues à partir des résultats de solubilité de sel et de potentiels d'électrodes par des méthodes décrites au ch. I, paragraphes 2 et 3.

DE LIGNY et ALFENAR (85-86) ont proposé d'extrapoler les sommes : $(\Delta\mu_{X^-}^\oplus)_{el} + \Delta\mu_{H^+}^\oplus$ et $(\Delta\mu_{M^+}^\oplus)_{el} - \Delta\mu_{H^+}^\oplus$; la part électrique $(\Delta\mu_i^\oplus)_{el}$ est seule traduite d'après ces auteurs par la loi de BORN; elle est calculée en soustrayant de la variation de potentiel chimique correspondant à l'ion $\Delta\mu_i^\oplus$ la variation de potentiel chimique d'un gaz rare de même rayon dans les mêmes milieux. Ils considèrent d'autre part que la loi de BORN n'est valable qu'à la limite pour les gros ions; on ne connaît donc que la pente à l'origine. L'extrapolation au jugé primitivement utilisée (85) est assez aléatoire.

Récemment ALFENAR (86) a proposé de traduire la courbe d'extrapolation par un polynôme rationnel en x (où $x = 1/r$) dont il calcule les coefficients par la méthode des moindres carrés. Il fait ainsi intervenir les forces en $1/r$, $1/r^2$ donnant une image plus complète des interactions électrostatiques ion-solvant que la simple loi de BORN.

Les valeurs obtenues par ces trois méthodes sont sensiblement différentes comme on peut en juger sur la figure 40 où nous avons porté en fonction de la teneur en méthanol, la valeur du facteur de milieu $\log_m \gamma_{H^+}$. Rappelons que :

$$\Delta^2 \mu_i^\ominus = R T \log_m \gamma_i$$

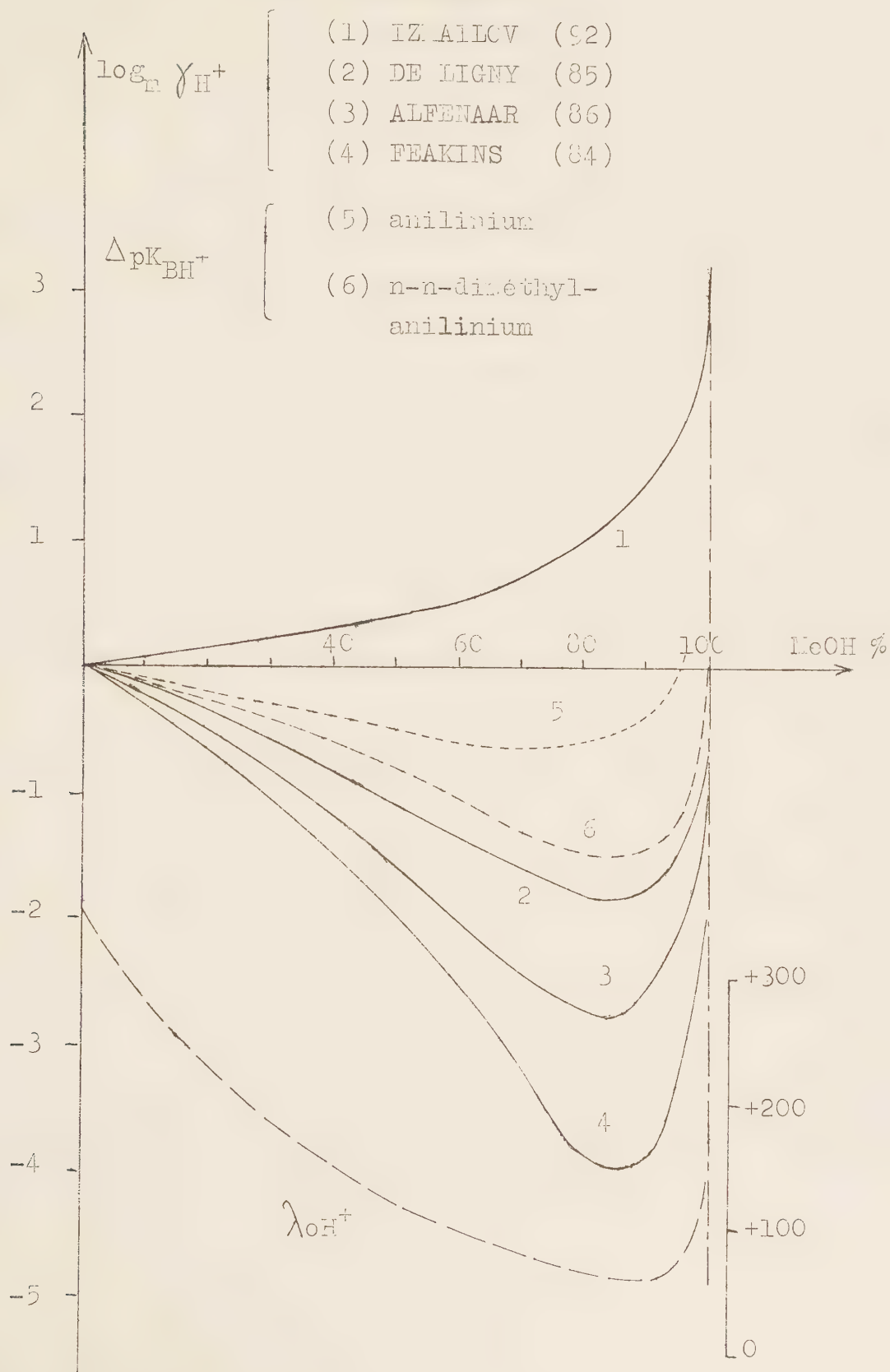
IZMAILOV avait proposé de considérer (92) que le facteur de milieu de la paire d'ions de HCl était la somme de deux termes, un terme électrostatique calculable par la relation de BORN et égal pour les deux ions et un terme lié à la basicité du milieu et attribuable seulement au proton ; ce dernier terme étant fonction de la constante de dissociation de l'eau dans le méthanol et des concentrations respectives en eau et en méthanol dans le mélange. Il ne semble pas que ce point de vue soit entièrement défendable. La solvatation de H^+ , compte tenu du mécanisme exceptionnel de transfert de cet ion dans l'eau et les solvants amphiprotolytiques, ne saurait être traduite par la relation de BORN ; la constante de dissociation de l'eau dans le méthanol ne peut rendre compte de l'équilibre entre protons solvatés par le méthanol dans toute la gamme des mélanges eau-méthanol. De fait, les valeurs ainsi obtenues non seulement sont différentes de celles déduites des énergies de transfert de DE LIGNY ou FEAKINS, mais elles sont de signe contraire comme en témoigne la figure 40.

Sur cette figure nous avons aussi tracé quelques courbes représentant la variation de pK d'acides cationiques ; en effet, STRELOW (87) a proposé dans ces milieux de considérer que les enthalpies libres de transfert des formes acides et basiques de ces acides peuvent être identifiées.

On a alors :

$$\Delta_{pK_{BH^+}} = \log_m \gamma_{H^+}$$

Fig. 40 - Effet de milieu sur l'ion H^+ lors du passage de l'eau au methanol .



Cette hypothèse est contestable, la valeur ΔpK_{BH^+} est assez nettement fonction de l'acide cationique utilisé. Elle peut toutefois fournir une idée sur la nature de la solvatation de H^+ . On constatera que pour les bases tertiaires les courbes obtenues présentent une certaine analogie avec celles de DE LIGNY.

On notera aussi, sur la figure 40, que la courbe représentative de la conductivité équivalente limite de l'ion H^+ en fonction de la teneur en méthanol et les courbes précédentes présentent une certaine similitude (les conductivités équivalentes limites de l'ion H^+ ont été ici calculées à partir des conductivités équivalentes limites de l'acide chlorydrique (88) et des nombres de transport de H^+ et de Cl^- (89) dans les mélanges eau-méthanol). A l'accroissement de la solvatation de H^+ correspondrait donc une diminution de sa mobilité.

Les résultats des divers auteurs cités sont exprimés tantôt dans l'échelle rationnelle, tantôt dans l'échelle molaire. Nous avons toujours opéré, si nécessaire, les conversions en l'échelle molale par l'intermédiaire des formules de passage :

$$\log_m \gamma_{H^+} = \log_m \gamma_{H^+} + \log d$$

$$\log_m \gamma_{H^+} = \log_m f_{H^+} - \log \frac{M_{H_2O}}{M_M}$$

où d est la densité du solvant, M_{H_2O} la masse molaire de l'eau, M_M la masse molaire moyenne du mélange solvant.

Les valeurs retenues pour la solvatation chimique de l'ion hydrogène sont celles du deuxième mémoire de DE LIGNY et ALFENAR (86), pour sa solvatation réelle celles de CASE et

et PARSONS(82). Les variations de potentiels réels et chimiques normaux lors du passage de l'eau au solvant eau-méthanol sont dans le tableau XXIII. Elles sont exprimées en kcal. mole⁻¹ et reliées à l'échelle de concentration molale, toutes conversions utiles ayant été effectuées par les formules données précédemment.

Les facteurs de milieu des anions étant la somme algébrique de trois et parfois cinq termes affectés chacun d'une erreur, l'erreur absolue sur ces facteurs peut parfois atteindre 0,1.

Les potentiels réels normaux $\alpha_i^{\ominus}$ pourraient être calculés à partir de ces résultats et des valeurs du potentiel réel normal de l'ion chlorure dans l'eau donnée par RANGLES (83).

Les courbes représentatives de l'effet de milieu pour les molécules d'acides (fig. 41) présentent une allure identique pour tous les acides étudiés. La solvatation croît rapidement jusqu'à 50 %, plus lentement ensuite. BONHOMME a montré, dans une étude analogue dans son principe des acides dicarboxyliques aliphatiques dans les solvants eau-méthanol (90), que ces courbes peuvent même présenter un maximum ; il y a compétition entre une décroissance de la solvatation des hydroxyles et des carboxyles et une augmentation de la solubilité de la structure carbonée lors du passage de l'eau au méthanol.

Le facteur de milieu $\log_m \gamma_{AH}$ de l'acide benzoïque dans ces mélanges a été déterminé par TABAGUA (91) par une méthode un peu différente de la nôtre faisant intervenir la solubilité des sels d'argent. Les valeurs de cet auteur sont assez voisines de celles que nous avons pu calculer à partir de mesures de la solubilité de l'acide benzoïque dans ces mêmes milieux effectuées par GABORIAUD (96). Constatons (fig. 42) que l'évolution de ce facteur est comparable du moins jusqu'à une certaine teneur en méthanol, à la part non électrostatique attribuée par BATES(47) à la dissociation de l'acide benzoïque dans ces mélanges.

Fig. 41 - Effet de milieu sur les molécules d'acides en solvants mixtes eau-méthanol .

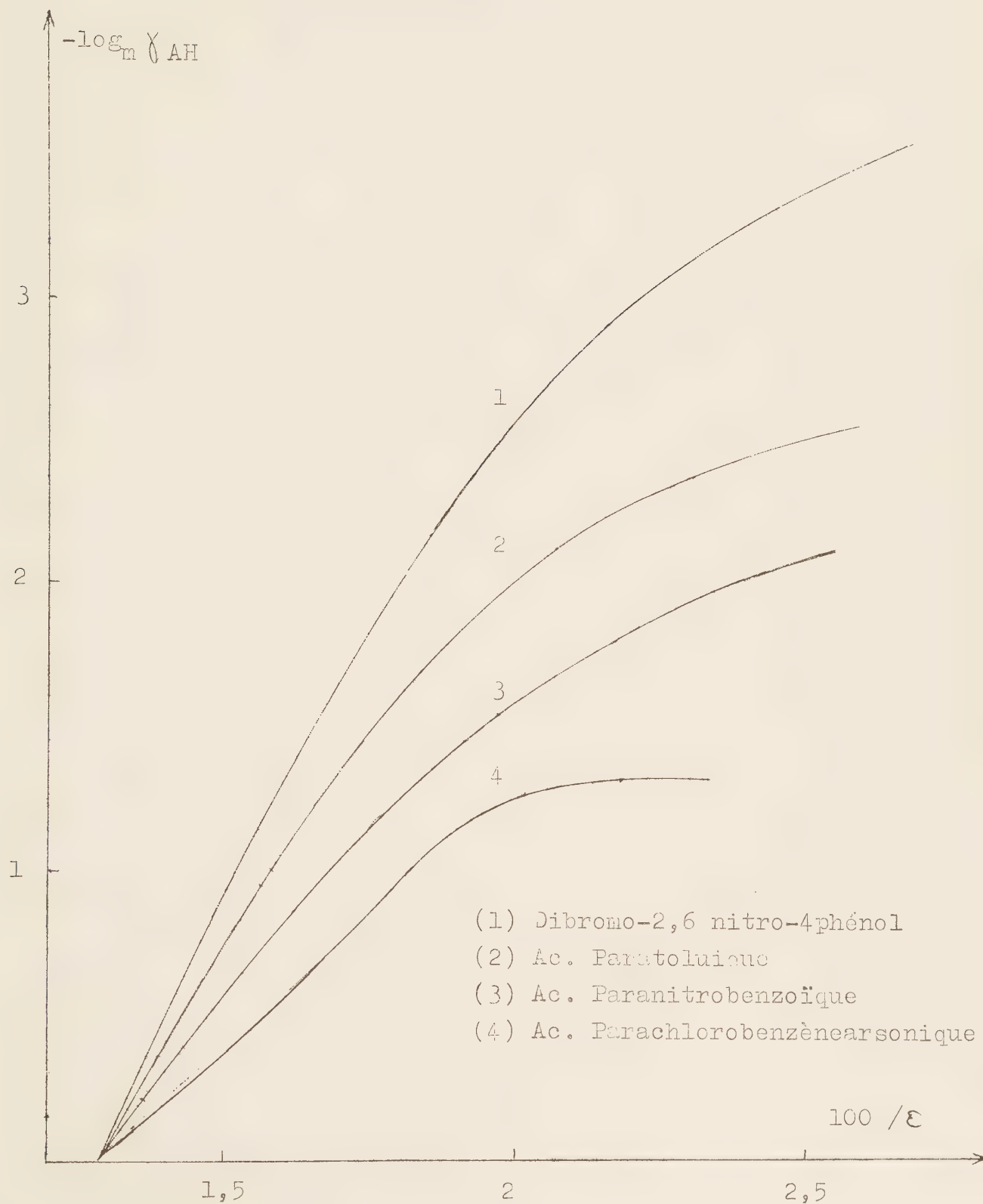


Fig. 42 - Facteur de milieu de la molécule d'acide et effet non électrostatique (d'après BATES) sur la dissociation de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-méthanol .

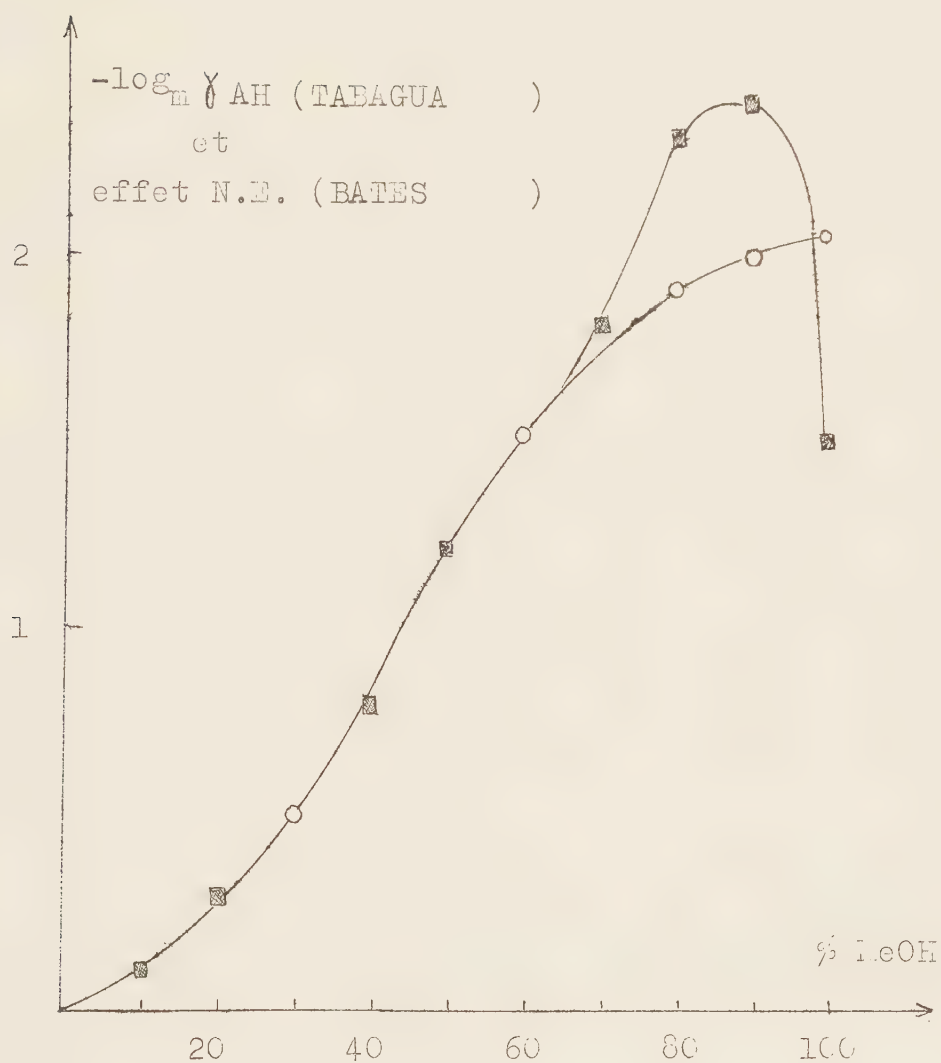


Tableau XXIII - Effet de milieu sur le potentiel réel normal et le potentiel chimique normal de quelques acides carboxyliques, arsoniques, phénols et de leurs anions.

% MeOH		20	40	60	80	100
Dinitro-2,6 phénol	$\Delta \mu_{AH}^{\ominus}$	-0,33	-0,91	-1,75	-2,54	-3,34
	$\Delta \mu_A^{\ominus}$	+0,56	+1,16	+1,86	+2,71	+3,98
	$\Delta \alpha_A^{\ominus}$	+6,41	+7,36	+7,63	+7,79	+7,85
Dibromo-2,4 nitro-4 phénol	$\Delta \mu_{AH}^{\ominus}$	-0,90	-2,03	-3,26	-4,36	-5,29
	$\Delta \mu_A^{\ominus}$	+0,14	+0,14	+0,40	+0,89	+2,04
	$\Delta \alpha_A^{\ominus}$	+5,99	+6,34	+6,17	+5,97	+5,91
Acide parato- luïque	$\Delta \mu_{AH}^{\ominus}$	-0,67	-1,68	-2,63	-3,31	-3,76
	$\Delta \mu_A^{\ominus}$	+0,54	+1,22	+2,12	+3,30	+5,14
	$\Delta \alpha_A^{\ominus}$	+6,39	+7,42	+7,89	+8,38	+9,01
acide parani- tro-benzoïque	$\Delta \mu_{AH}^{\ominus}$	-0,52	-1,29	-2,03	-2,73	-3,29
	$\Delta \mu_A^{\ominus}$	+0,55	+1,25	+2,31	+3,50	+5,25
	$\Delta \alpha_A^{\ominus}$	+6,40	+7,45	+8,08	+8,58	+9,12

.../...

(SUITE)

% MeOH		20	40	60	80
Acide parachloro- benzène arsonique	$\Delta\mu_{AH_2}^{\oplus}$	-0,34	-0,87	-1,50	-1,80
	$\Delta\mu_{AH^-}^{\oplus}$	+0,73	+1,68	+2,84	+4,26
	$\Delta\alpha_{AH^-}^{\oplus}$	+6,58	+7,88	+8,61	+9,34
	$\Delta\mu_A^{\oplus}$	+1,88	+4,52	+7,42	+9,46
	$\Delta\alpha_A^{\oplus}$	13,56	16,92	18,96	19,62

Malgré le caractère limité et parfois peu précis des résultats obtenus ici, il apparaît clairement que la variation de solvatation de la molécule d'acide a une part importante dans la variation de la dissociation thermodynamique de l'acide. Il n'est donc pas surprenant que l'application des relations proposées par GLOVER (63) qui néglige ce fait se soit révélée peu satisfaisante. Nous avons pu constater d'ailleurs, en traçant les courbes représentatives des termes $\log_m \gamma_{AH}$ et $\log_m \gamma_{A^-}$ en fonction du logarithme de l'activité en eau, que ces courbes ne pouvaient être assimilées à des droites. L'hypothèse de GLOVER se révèle donc ici peu fructueuse (pour autant que l'on puisse confondre activité et molalité de l'eau). GABORIAUD (64) attribue l'essentiel de la variation de pK à la variation de solubilité de l'acide. On peut noter en effet sur les deux exemples donnés sur la figure 43 que, pour, un même acide, les termes ΔpK et $-\log_m \gamma_{AH}$ sont assez voisins, du moins pour les acides carboxyliques et arsoniques. Rappelons cependant que les variations de potentiels chimiques de

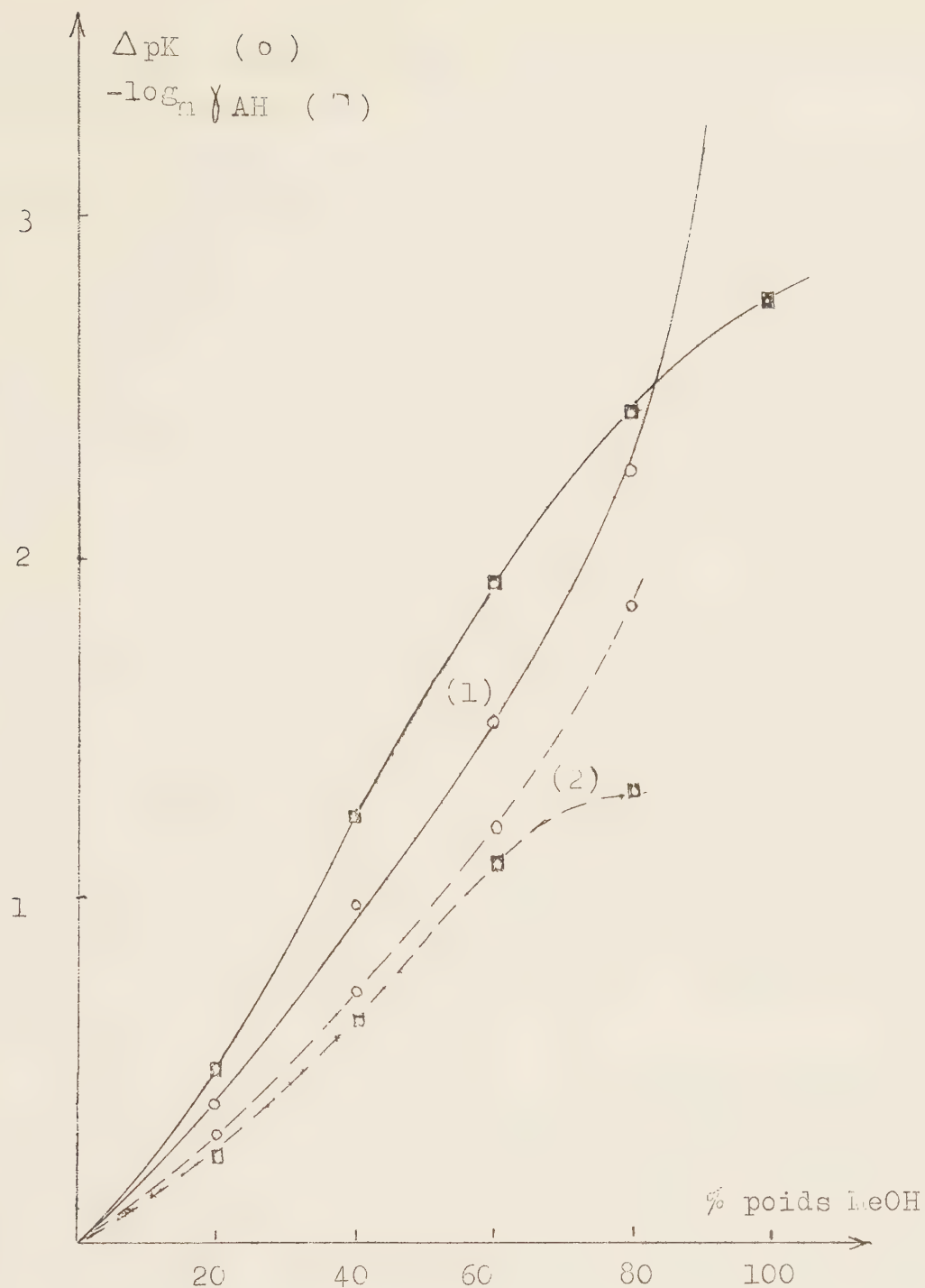


Fig. 43 - Facteur de milieu pour la molécule d'acide et évolution du pK pour quelques acides en solvants eau-méthanol .

(1) acide paratoluïque

(2) acide parachlorobenzèneearsonique

l'anion et de l'ion hydrogène ne sont pas négligeables mais importantes et généralement de signe contraire.

La validité de l'application de la relation de BORN à l'équation de dissociation des acides dépend du comportement de chacun des termes de la relation lors de l'évolution de la constante diélectrique. Il est évident (fig. 41) que cette relation ne saurait rendre compte de la solvatation de l'ion H^+ dans les mélanges eau-méthanol. Si l'on concède une certaine linéarité à la courbe représentative de la variation de potentiel chimique normal de cet ion avec la constante diélectrique pour les faibles teneurs en méthanol, on obtient alors un rayon négatif.

Les courbes $\log_m \gamma_{AH} = f(1/\epsilon)$ ne sont pas des droites mais présentent un certain infléchissement dès 50 % de méthanol (fig. 4'). Ceci n'est guère surprenant si l'on songe qu'il s'agit ici non d'interactions ions-dipôles mais dipôles-dipôles. Toutefois le traitement proposé par HIROMI (76) sur la base du modèle de KIRKWOOD laisserait prévoir une variation linéaire, linéarité qu'impliquent aussi les calculs effectués par LAIDLER et LANSKROMMER (93) à partir du même modèle. Il n'y a donc nulle raison autre que fortuite pour que les équations de BJERRUM et LARSON ou de WYNNE-JONES soient vérifiées ; nous avons pu le constater expérimentalement au ch. III.

Compte tenu des erreurs expérimentales possibles, il semblerait par contre que la variation du facteur de milieu des anions carboxylates et benzèneearsonates soit approximativement linéaire en fonction de l'inverse de la constante diélectrique du milieu, et cela, sur l'ensemble de la gamme des solvants eau-méthanol (fig. 44). Les rayons calculés sont certes faibles : pour l'ion paraméthylbenzoate : 0,56 Å, pour l'ion parachloro-benzèneearsonate 0,41 Å ; un calcul faisant intervenir " la configuration de charge " de ces ions analogue à celui d'HIROMI

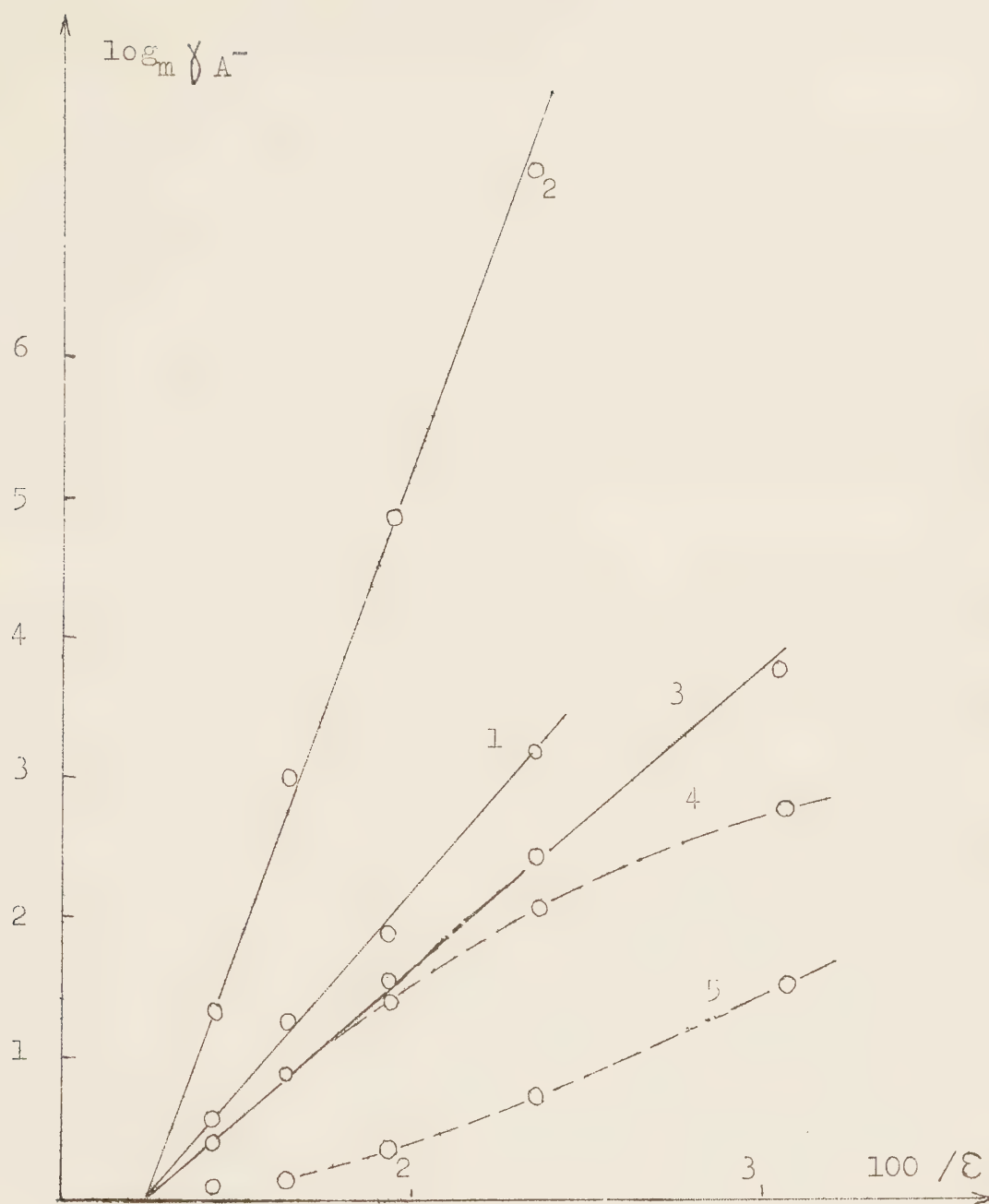


Fig. 44 - Evolution du facteur de milieu de l'anion avec l'inverse de la constante diélectrique dans les mélanges eau-méthanol .

- (1) parachlorobenzèneearsonate (monoanion)
- (2) parachlorobenzèneearsonate (dianion)
- (3) paraméthylbenzoate
- (4) dinitro-2,6 phénate
- (5) dibromo-2,6 nitro-4 phénate .

conduirait à des valeurs plus importantes. On ne dispose malheureusement pas de données suffisantes sur la configuration électronique de ces ions.

Rappelons que nous avons relevé une certaine régularité de la variation de la constante ρ de HAMMETT avec les propriétés diélectriques du milieu. Cette constante contient un terme lié à la variation de solvatation de l'anion. Les assertions précédentes ne permettent donc pas de justifier pleinement cette constatation expérimentale. Cette question de l'évolution de la constante de réaction de la relation de HAMMETT avec le milieu fait actuellement l'objet d'une étude plus approfondie au laboratoire (94).

La variation de solvatation des ions nitrophénates avec le milieu solvant est beaucoup moins importante que celles des ions carboxylates ; les différences observées dans la variation de pK des acides et des phénols avec la teneur en méthanol sont donc plutôt imputables au comportement des anions qu'à celui des molécules d'acides. Cette variation de l'enthalpie libre de solvatation n'est pas linéaire en fonction de l'inverse de la constante diélectrique (fig. 44). Pour expliquer la faible diminution de la solvatation des nitrophénates lors de l'addition de méthanol, il convient de remarquer qu'aux interactions électrostatiques s'ajoutent ici les interactions de dispersion résultant de la polarisabilité réciproque de l'anion et des molécules de solvant, interactions d'autant plus importantes que le milieu est plus riche en méthanol et la délocalisation électronique plus importante, comme l'ont montré GRUNWALD et PRICE (78). Des assertions plus précises en ce domaine nécessiteraient la connaissance de la polarisabilité des polynitrophénates étudiés dans ces milieux.

On notera dans le tableau XXIII, l'évolution brutale du potentiel réel normal des anions entre 0 et 20 % de méthanol.

Cette évolution, analogue à celle des halogénures dans les mêmes milieux calculée par CASE et PARSONS (82), est attribuée par ces auteurs à la formation d'une couche monomoléculaire de méthanol à la surface de la solution lors de l'addition de faibles quantités de méthanol.

b - méthanol -

La variation des potentiels chimiques normaux des ions et des molécules entre l'eau et le méthanol peut être dégagé à partir de nos résultats et de ceux d'un certain nombre d'auteurs (9 - 96 - 98). Pour des raisons de commodité, nous raisonnerons ici sur les facteurs de milieu. Rappelons que :

$$\alpha \Delta^{\beta} \mu_i^{\oplus} = R T \log_m \gamma_i$$

et que selon la relation (6 - 2) :

$$\Delta pK = \log_m \gamma_{A^-} + \log_m \gamma_{H^+} - \log_m \gamma_{AH}$$

Certains facteurs de milieu pour les molécules d'acide ont été proposés dans les pages précédentes. D'autres peuvent être déduits des mesures de solubilité des sels d'argent effectuées par KOLTHOFF et LINGANE (9), d'autres enfin ont été obtenus par une méthode originale reposant sur l'étude de tensions de cellules galvaniques par KONOVALOV (98).

Les valeurs de KOLTHOFF ont été utilisées comme suit : d'après (2 - 4)

$$\log_m \gamma_{Ag^+} + \log_m \gamma_{A^-} = 2 \log \frac{\alpha_{S_{AgA}}}{\beta_{S_{AgA}}} + 2 \log \frac{\alpha_{\gamma_{\pm}}}{\beta_{\gamma_{\pm}}}$$

où α désigne l'eau et β le méthanol, $\gamma_{\pm}$, facteur d'activité moyen

est calculé par la loi de Debye-Hückel. On connaît d'autre part les produits de solubilité du chlorure d'argent dans l'eau (95): $pK_m = 9,750$ et dans le méthanol (100) $pK_m = 13,05$ et les potentiels normaux de l'électrode argent - chlorure d'argent dans l'eau 0,2223 V (97) et dans le méthanol - 0,0103 V (101). L'équation (3 - 2) conduit à :

$$\log_m \gamma_{H^+} + \log_m \gamma_{Cl^-} = - \frac{F}{k} \alpha \Delta^3 \xi_{Ag, AgCl}^{\ominus}$$

La combinaison de ces différentes expressions à la formule (6 - 2) liant la variation de pK de l'acide aux facteurs de milieu des espèces réagissantes conduit aux facteurs de milieu des molécules d'acides groupées dans la colonne 1 du tableau XXIV.

Les mesures de KONOVALOV ont été effectuées à l'aide de cellules galvaniques du type :



On montre que pour de telles cellules : $U_{rev} = \frac{k}{F} \log_m \gamma_{AH}$

si $a_{AH} = 1$ dans les deux solvants. Les résultats de cet auteur se trouvent dans la colonne II du tableau XXIV. Dans la colonne 3, sont groupées les valeurs obtenues à partir de la solubilité des molécules d'acides : nos résultats et pour l'acide benzoïque une valeur calculée à partir de sa solubilité dans le méthanol mesurée par GABORIAUD (96) et de sa solubilité dans l'eau mesurée par THUAIRE (94).

La comparaison entre les résultats ainsi obtenus pour un même acide n'est pas toujours des plus satisfaisante comme on peut en juger sur ce tableau. Il convient donc d'interpréter ces résultats avec une certaine prudence. En particulier, il n'est pas

Tableau XXIV - Variation de l'effet de milieu entre l'eau et le méthanol pour quelques acides et les anions correspondants.

Acides	Δ_{pK}	$-\log_m \gamma_{AH}$			$\log_m \gamma_{A^-} + \log_m \gamma_{H^+}$		
		(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1 acétique	4,76		1,38			3,38	
2 butyrique	4,91		1,40			3,51	
3 monochloracétique	5,09		1,37			3,72	
4 benzoïque	5,06	1,94	1,62	1,97	3,12	3,44	3,09
5 salicylique	4,67	2,63	2,04		2,04	2,63	
6 orthonitrobenzoïque	5,47	2,25	2,20		3,22	3,27	
7 métanitrobenzoïque	4,72	2,48	2,40		2,24	2,32	
8 paranitrobenzoïque	4,79	2,49	2,43	2,41	2,30	2,36	2,38
9 paraméthylbenzoïque	5,08			2,76			2,32
10 dinitro-2,6 phénol	3,92			2,45			1,47
11 dibromo-2,6 nitro-4 phénol	3,93			3,74			0,19
12 trinitro-2,4,6 phénol	3,38	2,61			0,77		

- (1) valeurs calculées à partir des solubilités d'argent dans l'eau et le méthanol mesurées par KOLTHOFF (97)
- (2) valeurs données par KONOVALOV (98)
- (3) nos valeurs, hormis celle de l'acide benzoïque déduite des solubilités mesurées dans l'eau par THUAIRE (94) et dans le méthanol par GABORIAUD (96).

possible de confirmer ou d'infirmar les hypothèses proposées précédemment pour rendre compte de la dissociation de l'acide salicylique dans différents milieux. Par contre les résultats donnés pour les acides nitrobenzoïques sont en bon accord et montrent que l'essentiel de la modification de l'effet ortho lors du passage de l'eau au méthanol, porte sur l'anion et non sur la molécule d'acide. On peut songer à un empêchement stérique de solvation de cet anion, l'approche de l'atome d'oxygène par une molécule d'eau étant relativement facile, celle par une molécule de méthanol plus difficile.

La figure 45 permet de comparer pour chaque acide les effets de milieu sur la molécule et (à une constante près) sur l'anion. Ces effets s'exercent en sens inverse; nous portons donc les grandeurs: $Y = -\log_m \gamma_{HA}$ et $Y' = \log_m \gamma_{A^-} + \log_m \gamma_{H^+}$ pour un même acide en fonction de son ΔpK . Si les deux effets sur les ions d'une part, sur les molécules d'autre part sont égaux les deux points représentatifs se trouvent confondus et placés sur une droite de pente 1/2 passant par l'origine.

On peut noter que dans le cas des acides aliphatiques l'effet de milieu sur les ions est en valeur absolue très supérieur à l'effet de milieu sur la molécule. Les points représentatifs des acides benzoïques sont eux assez proches de la droite d'iso-solvatation relative; selon la nature du substituant, la molécule l'emporte ou non sur les ions.

Par contre dans le cas des polynitrophénols la solvation de la molécule croît beaucoup plus vite que ne décroît celle des ions. Là encore se fait jour une solvation beaucoup plus énergique des phénates que des carboxylates en milieu organique, solvation lié à la polarisabilité importante de ces ions.

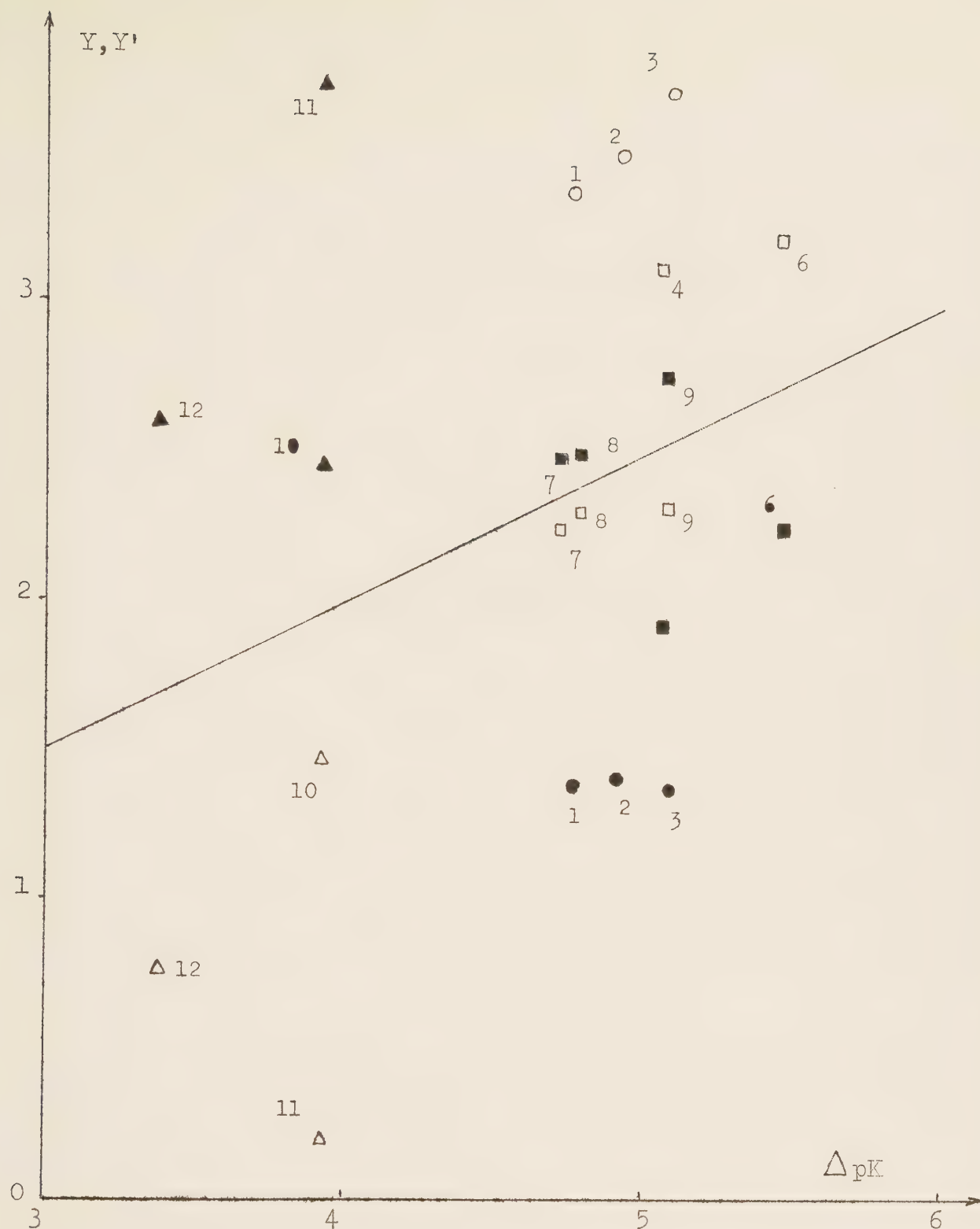


Fig.45 - Effet de milieu sur les ions et les molécules en fonction de la variation de pK (entre eau et méthanol) pour différents acides et phénols.(numérotation identique à celle du tableau XXIV)

● ■ ▲ $Y = -\log_m \gamma_{AH}$
 ○ □ △ $Y' = \log_m \gamma_{A^-} + \log_m \gamma_{H^+}$

○ ● acides aliphatiques
 □ ■ acides benzoïques
 △ ▲ phénols

CHAPITRE V

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Solvants -

Les solvants utilisés dans ce travail ont été purifiés par les méthodes ci-dessous décrites. Nous avons toujours effectué sur chacune des fractions obtenues un contrôle de la teneur en eau et de la conductivité. Les échantillons ne correspondant pas aux normes citées ont été rejetés.

Le méthanol distillé une première fois à l'aide d'une colonne à remplissage est traité ensuite à reflux sur du magnésium en présence d'iode. Après une nouvelle distillation on obtient un solvant présentant les caractéristiques suivantes :

$$- \kappa < 5.10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

- teneur en eau inférieure à 0,01% en poids. Le méthanol récupéré est traité à reflux sur du sulfate de cuivre qui retient les amines, puis distillé à nouveau sur acide picrique. Il est alors traité comme précédemment.

Dans la préparation des mélanges eau-méthanol, on utilise un solvant provenant d'une distillation unique présentant une teneur en eau de l'ordre de 0,2% au maximum et une conductivité généralement plus faible que celle précédemment citée.

L'acétone est séchée à reflux sur de l'anhydride phosphorique. Le solvant obtenu après rectification présente une conductivité inférieure à $1.10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La teneur en eau est indiscernable par la méthode de Karl Fischer.

L'acétonitrile est séché par distillation avec du chlorure de méthylène; il se forme un azéotrope binaire eau-chlorure de méthylène qui permet d'éliminer l'eau. Après rectification, la conductivité est inférieure à $5.10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, la teneur en eau à 0,0005% en poids.

La purification du diméthylformamide et principalement sa déshydratation a fait l'objet d'un certain nombre d'études.

Le solvant est préalablement séché durant 48 h. au moins sur carbonate de sodium, sulfate de sodium ou tamis moléculaire. Le desséchant est changé au moins deux fois et le mélange est agité périodiquement. Le solvant est ensuite décanté ou filtré puis rectifié sous vide. Les résultats ainsi obtenus sont pratiquement identiques pour le séchage sur carbonate ou sur sulfate et moins satisfaisants pour le séchage sur tamis moléculaire.

Nous avons essayé d'améliorer la qualité du solvant obtenu à partir d'un séchage sur carbonate en effectuant comme l'ont proposé THOMAS et ROCHOW (102) une distillation azéotropique avec le benzène ; aucune amélioration n'a été constatée.

Enfin une distillation du solvant d'origine sur anhydride phosphorique ne conduit pas à de meilleurs résultats ; elle présente l'inconvénient de provoquer une certaine dégradation du milieu ce qui diminue le rendement de la rectification. Les valeurs moyennes des résultats obtenus par les différentes méthodes citées figurent dans le tableau XXV.

Le plus souvent nous avons utilisé une déshydratation sur carbonate de sodium suivie d'une distillation sous vide sur colonne à remplissage. Le solvant ainsi obtenu présente parfois une certaine basicité décelable avec de faibles concentrations en nitrophénols ; en effectue alors une distillation complémentaire sur acide picrique.

Dans le tableau XXVI nous avons groupé les propriétés des solvants utilisés, propriétés relevées dans les tables de constantes récentes ou dans des articles de divers auteurs : densité d , viscosité η , constante diélectrique ϵ , produit ionique pK_1 . Nous y joignons les valeurs calculées des constantes de l'équation de Debye-Hückel A et β exprimées soit dans l'échelle molaire (c), soit dans l'échelle molale (m).

Tableau XXV - Purification du diméthylformamide : conductivité et teneur en eau.

méthode	$\kappa (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	g d'eau/g solvant
1) déshydratation sur CO_3Na_2	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-6}$
2) déshydratation sur SO_4Na_2	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-6}$
3) déshydratation sur tamis moléculaire	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$16 \cdot 10^{-6}$
4) distillation azéotropique avec le benzène	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$10 \cdot 10^{-6}$
5) distillation sur anhydride phosphorique.	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-6}$

Tableau XXVI - Propriétés de quelques solvants à 25° C.

solvants purs	d	η	ϵ	pK_i	A_c	$10^8 \beta_c$
eau	0,99707	0,00893	78,30	14,00	0,511	0,329
méthanol	0,78655	0,00545	32,63	16,71	1,901	0,509
acétonitrile	0,77686	0,00345	36,01	26,50	1,640	0,485
diméthylformamide	0,9442	0,00796	36,71	18 ?	1,594	0,480
acétone	0,7845	0,00304	20,70	?		

Mélanges eau-méthanol

% poids	% volume		d	$10^2 \eta$	ϵ	pK_i	A_m	$10^8 \beta_m$
0	0	0	0,9971	0,893	78,30	14,00	0,5108	0,3286
20	22,7	0,1232	0,9644	1,400	69,95	14,05	0,5949	0,3420
40	44,6	0,2725	0,9316	1,593	60,93	14,08	0,7193	0,3602
60	66,2	0,4574	0,8707	1,403	51,61	14,13	0,9020	0,3826
80	85,0	0,6922	0,8425	1,006	42,58	14,43	1,171	0,4097
100	100	1,0000	0,7866	0,767	32,64	16,71	1,686	0,4521

2 - Produits -

Les acides sont des produits purs du commerce ou ont été purifiés par les méthodes classiques : recristallisation dans les solvants appropriés, sublimation, rectification à l'aide d'une colonne à bande tournante. Dans tous les cas nous avons comparé les constantes physiques de ces produits à celles indiquées par différents auteurs. Nous avons vérifié la pureté des liquides par chromatographie gaz-liquide. Pour les solides, le point et l'intervalle de fusion ont été déterminés, grâce à un microscope à platine chauffante.

Nous avons préparé l'acide méthylpicrique par nitration du métacrésol dans les conditions opératoires décrites par MOORE et PECK (104).

Les solutions d'acide perchloriques déshydraté dans le diméthylformamide sont obtenues par une méthode proposée par COETZEE (38). A une solution mère d'acide perchlorique à 65 % dans l'eau est ajouté de l'acide acétique. La solution ainsi obtenue est placée dans la glace et on ajoute goutte à goutte la quantité calculée d'anhydride acétique nécessaire pour obtenir une solution à peu près normale d'acide perchlorique. Cette solution est dosée par le phtalate acide de potassium, en présence de violet cristallisé comme indicateur. On dilue alors la solution par le diméthylformamide jusqu'à la concentration désirée, $10^{-2}M$ le plus souvent.

La diphénylguanidine est recristallisée deux fois dans le toluène préalablement distillé. Les bases utilisées pour les titrages conductométriques sont distillées, préalablement à tout usage, sur colonne à bande tournante.

Les solutions alcalines dans le méthanol sont préparées par action du métal sur le solvant en atmosphère d'azote. Les solutions de bases ammonium quaternaire le sont par la méthode de

CUNDIFF et MARKUNAS (103). On met en suspension de l'oxyde d'argent dans une solution d'iodure de tétraalkylammonium placée dans un bain glace-sel. Après une heure d'agitation sous azote, on filtre et le titre du filtrat est déterminé par acidimétrie à l'aide d'une solution acide de titre connu. Une méthode identique est utilisée en milieu aqueux.

De nombreux sels ont été préparés au cours de cette étude : une solution acide de titre connu est neutralisée exactement par une solution d'une base alcaline ou d'ammonium quaternaire. Le solvant est évaporé sous vide dans un évaporateur rotatif. Les sels sont alors séchés, recristallisés dans un milieu approprié, plusieurs fois si nécessaire, puis séchés à nouveau. Le plus souvent nous avons utilisé pour cette préparation des solutions dans le méthanol, afin d'éviter la formation d'hydrates. Les sels obtenus sont cependant toujours dosés par une technique potentiométrique, d'indicateur ou conductométrique pour s'assurer de leur pureté.

Les principaux sels préparés sont indiqués dans le tableau XXVII ; on donne aussi le point de fusion des sels d'ammonium quaternaire. Les spectres UV de ces derniers présentent tous, quelquefois masqué par le spectre de l'anion, une bande d'absorption autour de 2200 Å . Cette bande existe dans les spectres de sels de N-alkylammonium des anions minéraux (iodure, chlorure, perchlorate).

Elle correspond probablement à une transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ de l'ion ammonium quaternaire.

Les sels de lithium ont été obtenus par une technique particulière : on réalise une ébullition douce, durant quelques heures, d'une solution contenant du carbonate de lithium R.P. et l'acide correspondant au sel en quantité stoechiométrique. Le sel est ensuite isolé et purifié comme précédemment.

Tableau XXVII - Sels préparés au cours de ce travail.

	point de fusion.	solvant de re- cristallisation
picrate de tétraéthylammonium	262-263	eau
picrate de tétrabutylammonium	89,5-90	eau-alcool
picrate de potassium		eau
dibromo-2,6 nitro-4 phénate		
" " de tétrabutylammonium	118,5-120	eau
" " de potassium		eau
dichloro-2,6 nitro-4 phénate		
" " de tétrabutylammonium	134-135	eau
" " de potassium		eau
dinitro-2,4 phénate		
" " de tétrabutylammonium	106,5-107	eau
" " de potassium		eau(20%)-éthanol(80%)
dinitro-2,5 phénate		
" " de tétrabutylammonium	109,5-110	tétrachlorure de carbone.
" " de potassium		éthanol
dinitro-2,6 phénate		
" " de tétrabutylammonium	68-69	cyclohexane
" " de potassium		eau(30%)-éthanol(70%)
paranitrophénate de tétrabutylammonium	144,5-145	eau
" " de potassium		isopropanol
orthonitrophénate de tétrabutylammonium	134-135	eau
" " de potassium		éthanol absolu
dibromophénate de potassium		eau-toluène
benzoate de potassium		éthanol absolu
salicylate de tétrabutylammonium	93-94	toluène
" " de potassium		toluène(50%)-éthanol(50%).

(SUITE)

	point de fusion.	solvant de re-cristallisation
orthonitrobenzoate de potassium	125-126	toluène(50%)-
" " de lithium		éthanol(50%)
		acétonitrile(90%)
		éthanol(10 %)
paranitrobenzoate de tétrabutylammonium		benzène
" " de potassium		éthanol(30%)-
" " de lithium		toluène (70%)
		acétate d'éthyle
parachlorobenzoate de potassium		éthanol
métabromobenzoate de potassium		éthanol(50%)-
		toluène(50%)
parabromobenzoate de potassium		éthanol(50%)
		toluène(50%)
paratoluatate de potassium		éthanol
métatoluatate de potassium		éthanol-toluène
orthotoluatate de potassium		acétate d'éthyle
dinitro-3,5 benzoate de potassium		méthanol(90%)-
		eau(10%)
" " de lithium		acétate d'éthyle

3 - Mesures -

Lors des mesures potentiométriques la solution à étudier est placée dans une cellule à double enveloppe maintenue à 25°C par circulation de l'eau d'un thermostat. On maintient dans cette solution un barbotage d'azote, azote préalablement déshydraté, décarbonaté et le plus souvent saturé en solvant. On procède à

une agitation de la solution, soit magnétique, c'est le cas le plus fréquent, soit mécanique, si l'on désire éliminer toute influence électrostatique pour les mesures de grandes précisions. Deux types de pHmètres ont été utilisés, le plus fréquemment un pHmètre RADIOMETER 4 dont la précision est meilleure que 1/100 d'unité pH, pour les mesures des pK des acides benzoïques en milieu eau-méthanol citées p.120 un pHmètre BECKMAN-Recherche beaucoup plus sensible ; sa précision de lecture est de 1/1000 d'unité pH.

Pour les dosages, la solution basique titrée est conservée dans un flacon à l'abri du gaz carbonique et de l'humidité de l'air, la communication avec l'atmosphère se faisant par l'intermédiaire d'un tube rempli de chlorure de calcium et de chaux sodée muni d'un indicateur de saturation. Le remplissage de la microburette graduée au 1/100 de cm^3 s'effectue par gravité.

L'étalonnage du pHmètre est effectué à l'aide de divers tampons : en solution aqueuse nous utilisons principalement le tampon au phtalate du "National Bureau of Standards" (phtalate acide de potassium 0,05 m) de pH 4,008 à 25°C ; pour des pourcentages en poids de méthanol allant jusqu'à 60%, nous utilisons le tampon acide acétique-acétate de sodium-chlorure de potassium décrit par BATES (33). Les valeurs du pH de ce tampon pour les pourcentages en méthanol étudiés sont interpolées à partir des valeurs données par cet auteur pour des solvants de composition sensiblement différentes des nôtres. Dans les mélanges à 80% de méthanol nous utilisons soit la méthode particulière d'étalonnage décrite p.117 soit le tampon acide oxalique 0,01M, oxalate acide d'ammonium 0,01M; D'après de LIGNY (32) le pH de ce tampon est 2,58 à 25°C. Les titres des solutions d'acide oxalique et d'oxalate acide d'ammonium sont ajustés exactement à 0,02m avant mélange à volumes égaux des deux solutions. Dans le méthanol anhydre

l'étalonnage du pHmètre est effectué de préférence avec le tampon acide salicylique 0,01M-salicylate de sodium 0,01M (pH 7,53) proposé par de LIGNY et LUYKX. Ce tampon présente sur les autres tampons étudiés par ces auteurs l'avantage de pouvoir être préparé avec des produits rigoureusement anhydres.

Lors des déterminations spectrophotométriques la densité optique des solutions est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre JOBIN et YVON "Maroc IV". Les solutions sont placées dans des cuves en quartz d'un centimètre d'épaisseur. La porte cuve est munie d'un système thermostatique permettant d'effectuer toutes les mesures à 25° C.

La teneur en eau des solvants ou des solutions est mesurée par une technique potentiométrique, selon la méthode de Karl Fischer ; on utilise pour cela un appareil METHEROM (type E 297).

Les spectres de contrôle de la pureté des produits et d'étude des sels d'ammonium quaternaire ont été obtenus avec un spectrophotomètre enregistreur BECKMAN - D B.

Les mesures conductométriques évoquées au ch. II paragraphe 3 ont été conduites avec un conductomètre BioLyon Type C 100. Les solutions sont alors placées dans un récipient de diamètre suffisant pour éviter tout effet de paroi ; dans une double enveloppe de ce récipient circule de l'huile de silicone maintenue à 25°C grâce à un thermostat ; on élimine ainsi les courants de fuite constatés avec l'eau. La sonde est constituée par deux électrodes annulaires recouvertes de noir de platine déposé par électrolyse.

Les contrôles de routines de la conductivité des solvants sont effectués à l'aide d'un conductomètre à sonde Radiometer (type CDM2). Le même appareil a été utilisé dans l'étude

qualitative dont nous rendons compte au ch. II paragraphe 1 des associations acides anions en solvants organiques. Ces titrages ainsi que les mesures évoquées plus haut sont effectués sous atmosphère d'azote comme il a été décrit pour les mesures potentiométriques.

La mesure de résistance des électrodes de verre (ch.II paragraphe 2) a été effectuée à l'aide d'un pont de Wheatstone Electronique Millivac M.V. 276 B, alimenté en courant continu. Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec des chercheurs du laboratoire d'Electronique.

Conclusions -

Nous avons entrepris une étude théorique des implications thermodynamiques des équilibres entre espèces électrochimiques dans différentes phases qui nous a permis de dégager les relations entre potentiels normaux d'électrodes, solubilités, coefficients de partage et potentiels chimiques ou réels normaux des ions et des molécules dans ces phases. Ces potentiels permettent de prévoir l'évolution de l'enthalpie libre d'une réaction lors d'un changement de phase.

Nous avons souligné, après d'autres auteurs, la nature et l'importance des réactions d'équilibre dans les solutions d'acides AH en milieu aprotique. Nous insistons tout d'abord sur l'existence d'équilibres du type :



se superposant à l'équilibre classique de dissociation :



Une méthode conductométrique permettant de mettre en évidence l'existence de telles associations et de dégager au moins qualitativement leur importance a été largement utilisée pour cette étude dans l'acétone, l'acétonitrile et le diméthylformamide. Les phénols manifestent un comportement assez différent de celui des acides carboxyliques, l'intensité des associations étant plus grande pour des acides de force égale du second que du premier groupe. La force de ces interactions ions-molécules d'acides, spécifique des solvants aprotiques révèle la faiblesse des interactions entre anions et molécules de solvants.

Le fonctionnement de cellules galvaniques avec transport comportant une électrode de verre et une électrode mercure-chlorure

mercureux en milieu organique (méthanol et diméthylformamide) et hydroorganique (solvants eau-méthanol), après avoir fait l'objet d'une étude théorique, a été précisé expérimentalement . La cinétique d'établissement de la tension d'équilibre dans le diméthylformamide pour différentes électrodes de verre commerciales a retenu notre attention . La nature exploratoire des manipulations réalisées, l'influence du conditionnement de l'électrode ne permettent pas de préciser de façon définitive les équations régissant cette cinétique . Nous avons constaté toutefois que les électrodes en verre au lithium pour haute alcalinité et les électrodes dont la solution interne est préparée dans le même solvant que la solution étudiée sont des systèmes électrochimiques plus rapides que les autres électrodes de verre .

La plupart des électrodes commerciales, et particulièrement les électrodes citées précédemment, permettent la mesure du potentiel chimique de l'ion H^+ dans le méthanol et ses mélanges avec l'eau et dans le diméthylformamide .

Le calcul des tensions de diffusion à la jonction de la solution étudiée et de la solution de chlorure de potassium au contact de l'électrode au calomel nous a permis de faire la part de l'erreur commise lors des mesures ; elle est le plus souvent négligeable .

Les contrôles effectués du pH de solutions de pH connu ou calculable permettent de noter que l'évolution de la tension de cellule avec l'activité de l'ion hydrogène est conforme à la loi de Nernst .

L'usage de ces cellules nous a permis de proposer une échelle de pH dans le diméthylformamide puis de déterminer une centaine de constantes de dissociation relatives à 45 acides différents dans les trois milieux cités, résultats corroborés, pour

certains acides, par des mesures spectrophotométriques.

L'étude d'acides de fonctions chimiques diverses (carboxyliques, phénols, acide thiolcarboxyliques, acides organiques de l'arsenic, du phosphore et du bore) confère à ce travail une certaine généralité. L'évolution avec le milieu semble dépendre pour les acides aromatiques moins de la nature de la fonction que de la situation dans l'anion de la charge par rapport au noyau.

L'ensemble des résultats acquis, particulièrement en solvants eau-méthanol, joints aux résultats d'autres auteurs nous a permis d'effectuer une étude critique aussi complète que possible des théories proposées par divers auteurs pour rendre compte de l'évolution des valeurs de pK avec la composition du mélange solvant. Cette évolution ne peut être traduite de façon satisfaisante pour l'ensemble des acides étudiés ni par des interprétations reposant sur l'hypothèse d'une solvatation des ions par un nombre déterminé de molécules d'eau, ni par celles reliant la constante de dissociation à la constante diélectrique statique. L'échec de ces théories est lié au fait que la plupart des auteurs négligent l'évolution de la solvatation de la molécule d'acide.

La mesure en solvants eau-méthanol de la solubilité de quelques acides nous a permis de parvenir à la variation des potentiels chimiques normaux de ces molécules avec la teneur en méthanol ; la combinaison des valeurs obtenues à celles données par d'autres auteurs concernant les potentiels réels et les potentiels chimiques normaux de l'ion H^+ nous a conduit aux potentiels normaux des anions correspondant aux acides étudiés dans ces mélanges.

Il est donc possible de préciser la part prise par la solvatation de l'anion, de la molécule d'acide et de l'ion hydrogène dans l'évolution de la dissociation de l'acide lors d'un

changement de milieu. Lors du passage de l'eau aux solvants organiques, la solvatation des molécules d'acides croît et celle des anions décroît. Le fait le plus notable est l'importance de la solvatation des nitrophénates par rapport à celle des anions carboxylates en solvant organique. Cette solvatation peut être imputée à des interactions liées à la polarisabilité réciproque des polynitrophénates et des molécules de solvants. Une étude expérimentale de la polarisabilité des ions carboxylates et phénates permettrait de préciser ce point de vue.

- (1) P. VAN RYSSELBERGHE, J. Electroanal. Chem. , 1961 , 2 , 265
- (2) P. VAN RYSSELBERGHE, R. DEFAY, N. IBL, E. LANGE, E. LEVART, G. MILAZZO et P. VALENSI, Electrochimica Acta, 1967, 12, 748
- (3) G. EISENMAN, Glass. Electrodes for hydrogen and other cations Ed. EISENMAN Dekker, N-Y 1967, p. 133.
- (4) F. CONTI et G. EISENMAN, Biophys. J. 1966, 6, 227
- (5) A.J. STAVERMAN, Trans. Faraday Soc. , 1952, 48 , 176
- (6) G. DOUHERET, Bull. Soc. Chim. 1968 P. 513.
- (7) G.A. RECHNITZ et F. HALEKA, Frez. Zeit. Anal. Chem. 1965, 214 , 252.
- (8) N.A. IZMAILOV, Elektrokimiya Rastvorov, Izdatel Kharkov Univ., Kharkov 1959.
- (9) I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE et W.D. LARSON, J. Amer. Chem. Soc. 1938, 60 , 2516.
- (10) E. GRUNWALD, B. BERKOWITZ, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4939
- (11) I.M. KOLTHOFF, M.K. CHANTOONI, SADHANA BHOWHIK, J. Amer. Chem. Soc., 1966 , 88 , 5430.
- (12) G. MILAZZO, Zeit. Phys. Chem. N.F. (Leipzig) 1967 , 54 , 27
- (13) J. O'M BOCKRIS, J. BOWLER - REED et J.A. KITCHNER : Trans. Faraday Soc., 1951, 47 , 184
- (14) I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI, J. Phys. Chem. , 1962, 66, 1675.
- (15) J. JUILLARD, Thèse Docteur - Ingénieur, Clermont 1965.
- (16) I.M. KOLTHOFF, M.K. CHANTOONI, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 2195.
- (17) T. JASINSKI et Z. PAWLAK, Zeszyty Naukowe Wyzszej Pedagogicznej Gdansk Mat., Fiz., Chem., 1966, 6 , 59
- (18) I.M. KOLTHOFF, M.K. CHANTOONI, SADHANA BROWNIK, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88 , 5430
- (19) BRYANT et WARDROP, J. Chem. Soc. , 1957 , 895.
- (20) I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI, J. Amer. Chem. Soc. , 1965, 87 , 4428.

- (21) J. JUILLARD, C.R. Acad. Sc , 1966 , 262 , 241
- (22) I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI, J. Phys. Chem. , 1966 , 70, 856.
- (23) R. THUJAIRE, Bull. Soc. Chim. 1966 , p. 3947.
- (24) G. DOUHERET et M.C. RAMBOUR, C.R. Acad. Sci. , 1967 , 264 C, 1997.
- (25) F. AUFUVRE, Bull. Soc. Chim. 1967, p. 2802.
- (26) J. BADOZ - LAMBLING , J. DESBARRES et J. TACUSSEL, Bull. Soc. Chim. 1962, p. 52.
- (27) J. TACUSSEL, Communication personnelle
- (28) J.P. MOREL , P. SEGUELA et J.C. PARIAUD, C.R. Acad. Sci. , 1961 , 253 , 1326.
- (29) M.M. SHUL'TS et I.S. IVANOVSKAYA, Elektrokhimiya, 1967 , 3 , 576.
- (30) C.L. DE LIGNY, M. REBACH, Rec. Trav. Chim. , 1960 , 79 , 727
- (31) SCHWABE et GEISLER, Electrochimica Acta, 1967 , 12 , 147
- (32) C.L. DE LIGNY, P.F.M. LUIKX, M. REBACH et A.A. WIENECKE, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1960 , 79 , 699.
- (33) R.G. BATES, M. PAABO et R.A. ROBINSON, J. Phys. Chem. 1963 , 67, 1833.
- (34) G.A. RECHNITZ et G.C. KUGLER, Anal. Chem. 1967, 39 , 1682
- (35) B. LOUBINOUX, D.E.S. Clermont - Fd , 1966
- (36) P.G. SEARS , R.K. WOLFORD, L.R. DAWSON, J. Electrochem. Soc. 1956, 103 , 683.
- (37) C.D. RITCHIE et G.H. MEGERLE, J. Amer. Chem. Soc. , 1967 , 89 , 1447.
- (38) J.F. COETZEE et G.R. PADMANABHAN, J. Phys. Chem. 1962 , 66 , 1708.
- (39) N. GUEGUEN, Doctorat de Spécialité (Chimie Structurale), Clermont-Fd 1966
- (40) G. KORTUM, W. VOGEL et K. ANDRUSSOV : Dissociation constants of organic acids in aqueous solutions, London, Butterworths, 1961.

- (41) G. KORTUM["] et K.W. KOCH, Ber. Bunsen Gesell. Phys. Chem. 1965, 69 , 677
- (42) J. JUILLARD et O. MATHE, C.R. Acad. Sci. Paris 1966, 263 ,5
- (43) B.S. SMOLYAKOV et PRIMANCHUCK, Zh. Fiz. Khim. , 1966 , 40 , 618.
- (44) A.J. ELLIS, J. Chem. Soc. 1963, 2299
- (45) G. BRIEGLEB et A. BIEBER, Z. Elektrochem. , 1951, 55 , 250.
- (46) E. GRUNWALD, J. Amer. Chem. Soc. , 1951 , 73 , 4934
- (47) R.G. BATES et R.A. ROBINSON, Chem. Phys. of ionic solutions, Ed. B.E. CONWAY et R.G. BARRADAS, Wylley, 1966 , p. 211
- (48) I.D. TABAGUA, Zh. Fiz. Khim. , 1963, p . 1945.
- (49) A.L. BACCARELLA, E. GRUNWALD et E. LEE PURLEE, J. Org. Chem. 1955, 20 , 747
- (50) H.N. PARTON et J. ROGERS, Trans. Faraday Soc. , 1942 , 38 , 238.
- (51) G. BRIEGLEB et A. BIEBER, Z. Elektrochem. , 1951 , 55 , 250
- (52) J.P. J. DIPPY et F.R. WILLIAMS, J. Chem. Soc. 1934 p. 1888
- (53) J. JUILLARD et M.L. DONDON, Bull. Soc. Chim. , 1963, p. 2535
- (54) T. SHEDLOVSKY et R.L. KAY, J. Phys. Chem. , 1956, 60 , 151
- (55) M. KILPATRICK, J. Amer. Chem. Soc. , 1953 , 75 , 584
- (56) N.A. IZMAILOV, V.S. CHERNYI et L.L. SPIVAK, Zh. Fiz. Khim. 1963, 37 , 822
- (57) D.A. MAC INNES, The principles of electrochemistry, Reinhold, New-York, 1939, p . 362.
- (58) M. KILPATRICK et E. FACKENTHAL, J. Electrochem. Soc. , 1953 100, 185
- (59) RAM CHAND PAUL et B.R. SREENATHAN, Indian J. Chem. 1966, 4 , 348.
- (60) S.M. PETROV et Yu. I. UMANSKII, Zh. Fiz. Khim., 1967, 41 , 1374.
- (61) G. DEMANGE - GUERIN et J. BADOZ - LAMBLING, Bull. Soc. Chim. 1964, p. 3277

- (62) B.W. CLARE, D. COOK, E.C.F. KO , Y.C. MAC et J. PARKER, J. Amer. Chem. Soc. 1966 , 88 , 1911
- (63) D.J. GLOVER, J. Amer. Chem. Soc. , 1965 , 67 , 5275.
- (64) R. GABORIAUD, C.R. Acad. Sci. , 1966 , 263 , série C, 911
- (65) W.M. LATIMER, J. Chem. Physic. 1955 , 23, 91
- (66) E. GLUECKAUF, Chemical Physics of Ionic Solutions, p. 67 , Ed. B.E. CONWAY et R.G. BARRADAS, WILLEY 1966.
- (67) E.J. KING, Acid-base equilibria, Pergamon, 1965
- (68) H.O. SPIVEY et T. SHEDLOVSKY, J. Phys. Chem. 1967 , 71 , 2171
- (69) J.P. MOREL, Bull. Soc. Chim. 1966 , p. 2112
- (70) J.P. MOREL, Bull. Soc. Chim. 1967 , p. 1405
- (71) H.S. HARNED et L.D. FALLON, J. Amer. Chem. Soc. , 1939, 61 2374.
- (72) J.G. KIRKWOOD et F.H. WESTIMER, J. Chem. Phys. , 1938 , 6 , 506.
- (73) M. YASUDA, Bull. Soc. Chim. Japan, 1959 , 32 , 429
- (74) M.L. DONDON et M.T. PARIS, J. Chim. Phys. , 1961 , 58 , 222
- (75) T. SHEDLOVSKY, Electrolytes, . 146, Ed. B. PESCE, Pergamon 1962.
- (76) K. HIROMI, Bull. Soc. Chim. Japan , 1960, 33 , 1251
- (77) R. REYNAUD, Bull. Soc. Chim. , 1967 , p. 4605
- (78) E. GRUNWALD et E. PRICE, J. Amer. Chem. , 1964 , 86 , 4517
- (79) P. SEGUELA, Thèse Docteur Ingénieur, Clermont Fd, 1962.
- (80) C.H. ROCHESTER, Trans. Faraday Soc. , 1966 , 62 , 355
- (81) C. MOREAU, Bull. Soc. Chim. , 1968 , p. 31
- (82) R.B. CASE et R. PARSONS, Trans. Faraday Soc., 1967 , 63 , 1224.
- (83) J.E.B. RANGLES, Trans. Faraday Soc., 1956 , 52 , 1573
- (84) P. FEAKINS et P. WASTON, J. Chem. Soc. , 1963 , p. 4734
- (85) C.L. DE LIGNY et M. ALFENAAR, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1965, 84, 81

- (86) M. ALFENAAR, C.L. DE LIGNY et A.G. REMIJNSE, Rec. Trav. Chim., 1967, 86 , 986
- (87) H. STRELOW, The chemistry of non aqueous solvents, Vol. I, p. 129, Ed. J.J. LAGOSKY, Ass. Press 1966
- (88) H. ROSENBERG - Thèse Londres 1950
- (89) T. ERDEY - GRUZ et L. MAJTHENYI, Acta Chem. Sci. Hung , 1958, 16 , 417
- (90) G. BONHOMME, Bull. Soc. Chim. , 1968 , p. 60
- (91) I.D. TABAGUA. Trudy sukhumsk Gos. Ped. Inst. 1964, 17 , 153
- (92) N.A. IZMAILOV, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. , 1959 , 127 , 104
- (93) K.J. LAIDLER et P.A. LANDSKROEMER, Trans. Faraday Soc. , 1956, 52 , 200
- (94) L. THUAIRE, Résultats non publiés
- (95) C. JAMBON et J.D. MERLIN, Communication orale - Assemblée annuelle - Société Chimique de France, NANTES - mai 1967
- (96) R. GABORIAUD, Ann. Chim. 1967
- (97) R.G. BATES et V.E. BOWER, J. Res. National Bureau of Standards, 1954 , 53 A, 283
- (98) O.M. KO OVALOV, Russ. J. Phys. Chem. , 1965 , 364
- (99) C. FEAKINS, K. LAWRENCE et R.P.T. TOMKINS , J.Chem.Soc.,A1967,753
- (100) P. BUCKLEY et H. H. REILEY, Phil. Mag. 1929 , 8 , 320
- (101) J.M. AUSTIN, A.H. HUNT et F.A. JOHNSON et H.N. PARTON,
" Electrochemical Data " Ed. B.E. CONWAY, Elsevier, Amsterdam, 1952 , p.301
- (102) THOMAS et ROCHOW, J. Amer. Chem. Soc. , 1957 , 79 , 1843.
- (103) R.H. CUNDIFF et P.C. MARKUNAS, Anal. Chem. , 1962, 34 , 512
- (104) C.E. MOORE et R. PECK, J. Org. Chem. , 1955 , 20 - 673

DEUXIEME THESE

"Permittivité complexe des solutions d'électrolytes."

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Fd, le 2 Avril 1968

Le Doyen,



J. SAUREL

IMPRIMERIE FACULTE DES SCIENCES

3e Trimestre 1968

Dépôt légal

